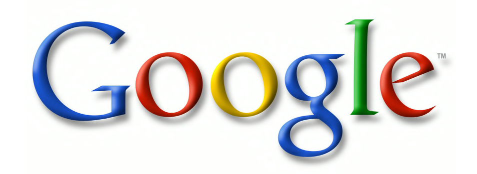
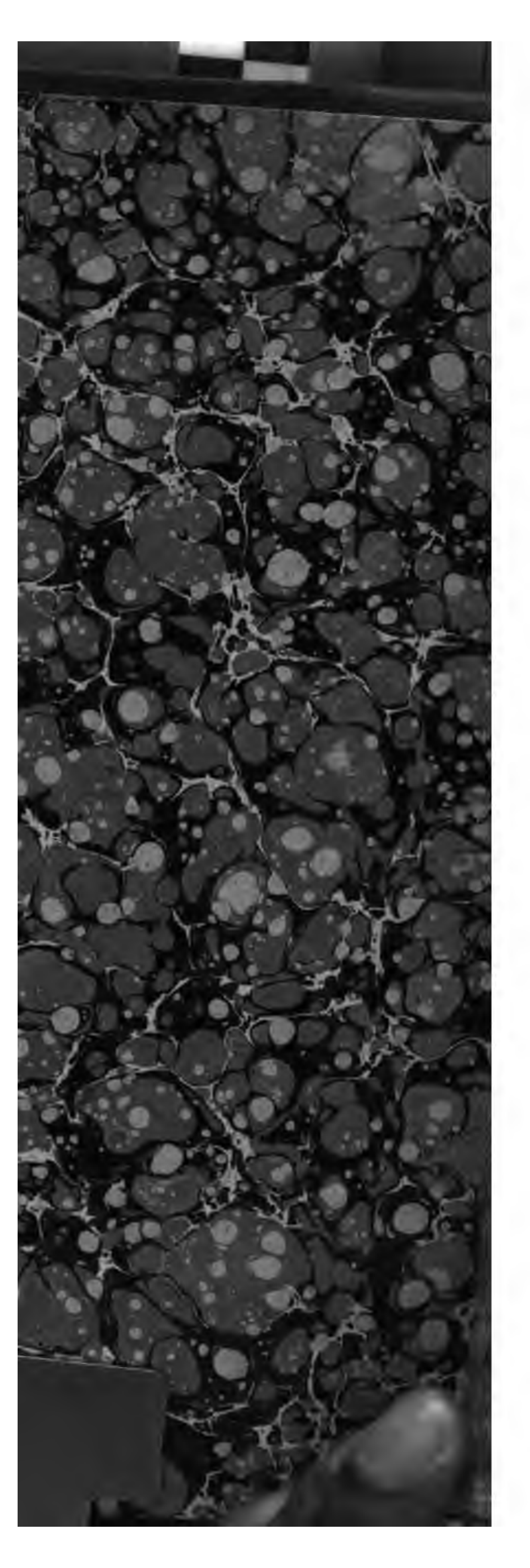
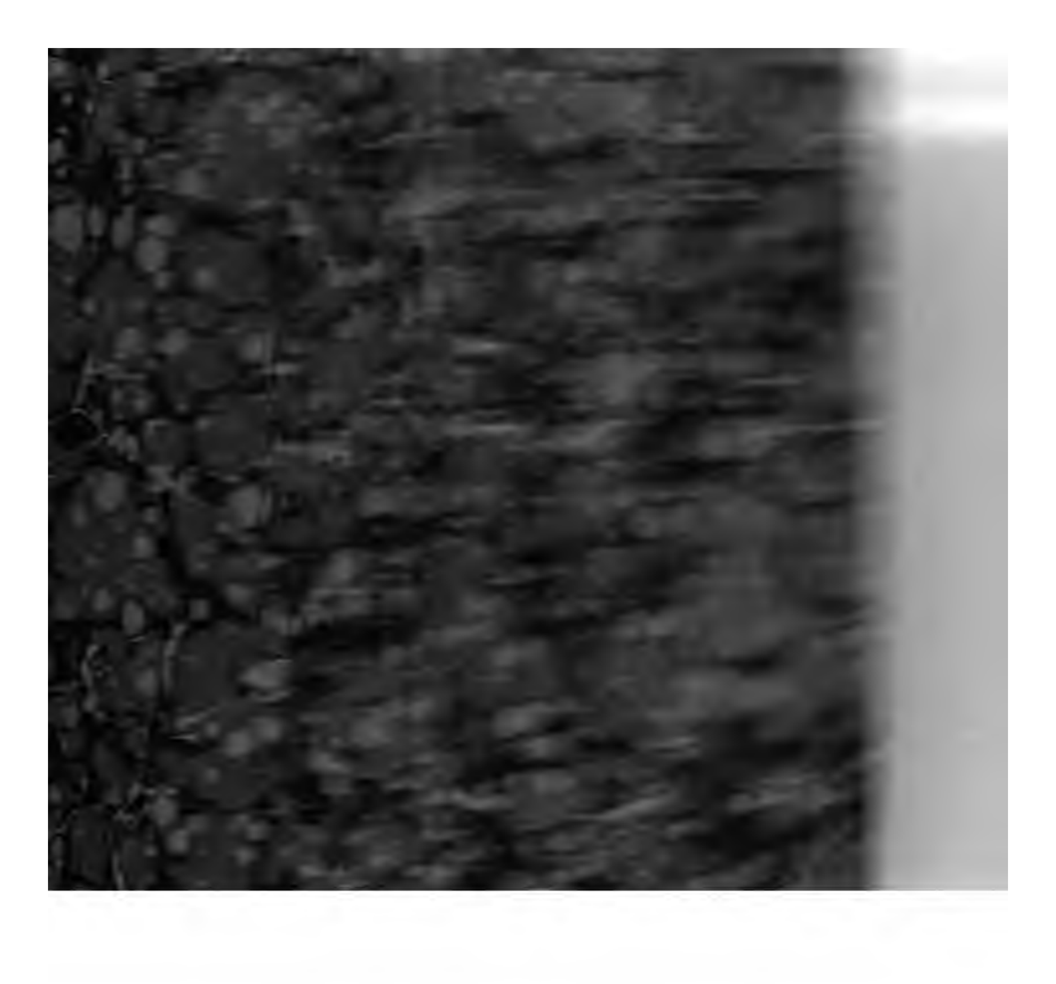
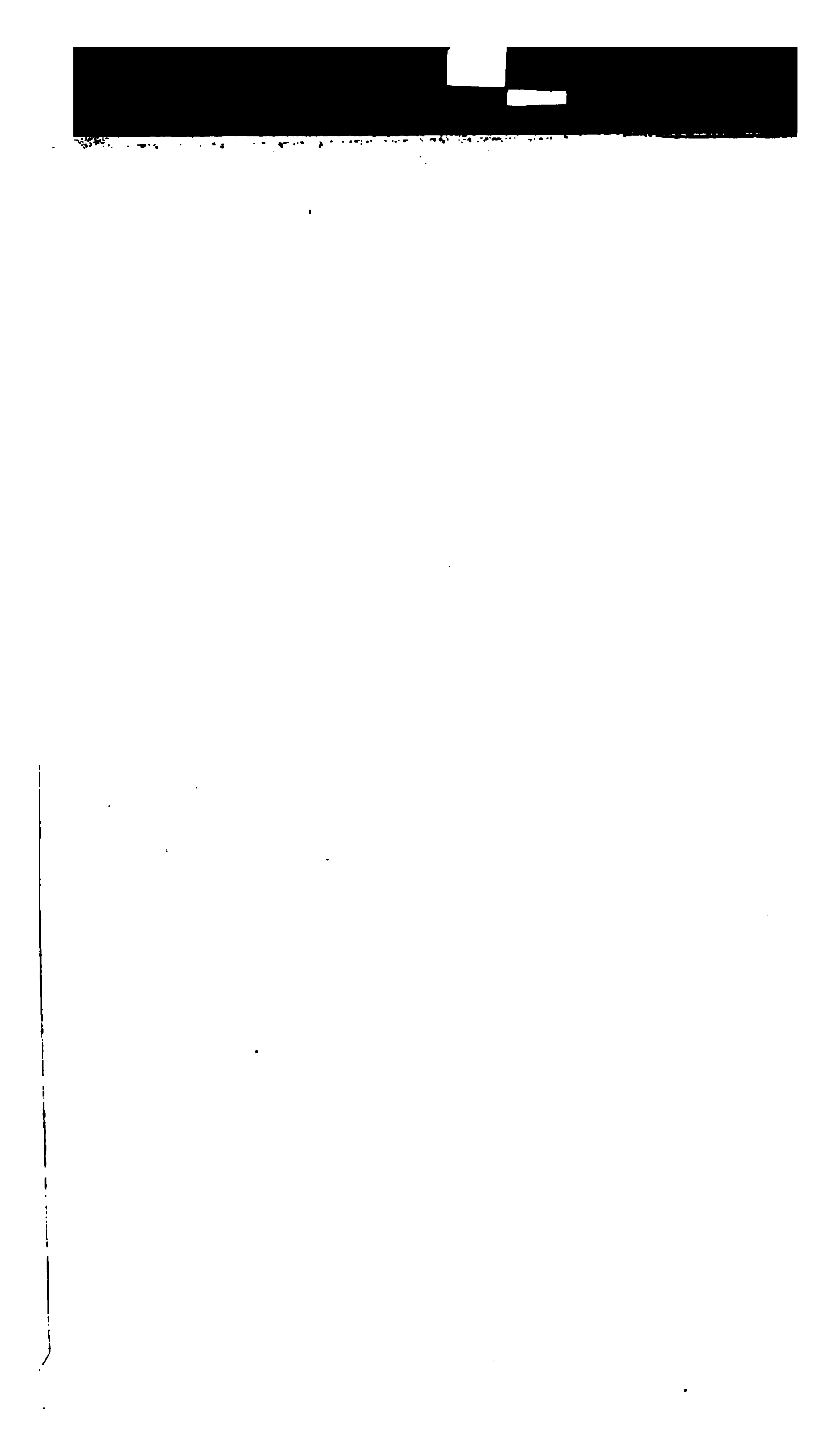




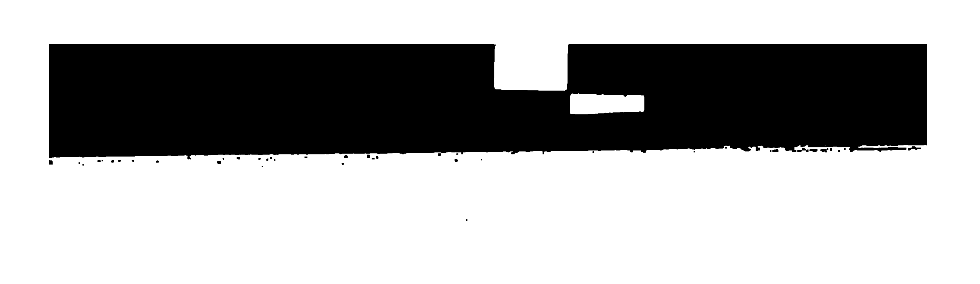


.5

.3







ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE.

BAND 26.

ANNALEN

DER

PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 26.

DER GANZEN REIHE 331. BAND.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

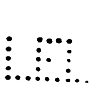
UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT ACHT FIGURENTAFELN.





LEIPZIG, 1908.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt.

Vierte Folge. Band 26.

Sechstes Heft.

Ausgegeben am 12. Mai 1908.

Siebentes Heft.

Neuntes Heft.

Ausgegeben am 28. Juli 1908.

Zehntes Heft.

Ausgegeben am 25. August 1908.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel I. Koch.
„ II–V. Quincke.
„ VI—VIII. Holborn u. Henning, Figg. 2a, b, c; 3a, b; 5; 8.

1908. № 6.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 26.

1. *Zur Dynamik bewegter Systeme;*
von M. Planck.

Aus den Sitzungsber. d. k. preuß. Akad. der Wissensch. vom 13. Juni 1907, mitgeteilt vom Verf.

Einleitung.

Seitdem die neueren Forschungen auf dem Gebiete der Wärmestrahlung von experimenteller wie auch von theoretischer Seite her übereinstimmend zu dem Ergebnis geführt haben, daß ein von jeglicher ponderabler Materie entblößtes, lediglich aus elektromagnetischer Strahlung bestehendes System sowohl den Grundgesetzen der Mechanik wie auch den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik in einer Vollständigkeit gehorcht, die bei keiner einzigen der bisher aus diesen Sätzen gezogenen Folgerungen etwas zu wünschen übrig läßt, ist es notwendig geworden, eine Reihe von Vorstellungen und Gesetzmäßigkeiten, die bisher gewöhnlich als feste und fast selbstverständliche Voraussetzungen allen theoretischen Spekulationen auf diesen Gebieten zugrunde gelegt wurden, einer prinzipiellen Revision zu unterziehen; denn eine nähere Betrachtung zeigt, daß einige der einfachsten und wichtigsten unter ihnen in Zukunft nur mehr den Charakter von allerdings weitgehenden und praktisch sehr wichtigen Annäherungen, aber keineswegs mehr genaue Gültigkeit beanspruchen können. Einige Beispiele werden dies näher begründen.

Man ist gewohnt, die gesamte *Energie* eines bewegten ponderablen Körpers aufzufassen als additiv zusammengesetzt aus einem Glied, welches, unabhängig von dem inneren Zustand des Körpers, nur mit seiner Geschwindigkeit variirt: der Energie der fortschreitenden Bewegung, und einem zweiten Glied, welches, unabhängig von der Geschwindigkeit, nur von dem inneren Zustand, nämlich von der Dichte, der Temperatur und der chemischen Beschaffenheit abhängt: der inneren

Energie des Körpers. Diese Zerlegung ist von nun an, prinzipiell genommen, in keinem einzigen Falle mehr gestattet. Denn ein jeder ponderable Körper enthält in seinem Innern einen endlichen angebbaren Betrag von Energie in der Form strahlender Wärme, und wenn dem Körper eine gewisse Geschwindigkeit erteilt wird, so wird diese Wärmestrahlung zugleich mit in Bewegung gesetzt. Für bewegte Wärmestrahlung aber ist, obwohl deren Energie merklich von der Geschwindigkeit der Bewegung abhängt, eine Trennung der Energie in eine innere und eine fortschreitende Energie durchaus unmöglich; folglich ist eine solche Trennung auch für die Gesamtenergie nicht durchführbar. Mag nun auch in den meisten Fällen die innere Strahlungsenergie weitaus überwogen werden von den übrigen Energiearten, so ist sie doch stets in nachweisbarer Menge vorhanden und unter wohlrealisierbaren Umständen sogar von derselben Größenordnung wie jene. Am merklichsten wird ihr Betrag für gasförmige Körper. Nehmen wir z. B. ein ruhendes ideales einatomiges Gas unter dem Druck p bei der Temperatur T, so ist die im Gase vorhandene Strahlungsenergie $a V T^4$, wobei im absoluten C.G.S.-System

$$a = 7{,}061 \, . \, 10^{-15} \quad \text{und} \quad V = \frac{R N T}{p}.$$

(N die Molzahl, $R = 8{,}31 . 10^7$.) Dagegen ist die innere Energie des Gases, soweit sie von der lebendigen Kraft der Molekularbewegungen herrührt: $N c_v T +$ const., wo c_v, die Molwärme bei konstantem Volumen, in dem nämlichen Maßsystem gleich $3 . 4{,}19 . 10^7 = 1{,}257 . 10^8$. Führt man also dem Gase von außen bei konstantem Volumen Wärme zu, so verteilt sich diese Wärme auf die beiden genannten Energiearten im Verhältnis:

$$\frac{4 a V T^3}{N c_v} = \frac{4 a R T^4}{c_v p}.$$

Für 0,001 mm Druck und die Temperatur des schmelzenden Platins, also in absolutem Maße

$$p = 1{,}33 \quad \text{und} \quad T = 1790 + 273 = 2063$$

wird dies Verhältnis, mit Benutzung der angegebenen Zahlen, gleich 0,25; d. h. bei den angenommenen Werten von Druck und Temperatur beträgt die bei der Erwärmung eines ein-

atomigen Gases zur Vermehrung der Strahlungsenergie dienende Wärme bereits den vierten Teil der den Molekularbewegungen zugute kommenden Wärme.

Ein weiteres Beispiel betrifft die *träge Masse* eines Körpers. Der Begriff der Masse als eines absolut unveränderlichen, weder durch physikalische noch durch chemische Einwirkungen irgendwie zu modifizierenden Quantums gehört seit Newton zu den Fundamenten der Mechanik. Wenn irgend einer Größe, so scheint dieser vor allen anderen das Attribut der Konstanz zuzukommen; sie ist es, welche bis in die neueste Zeit, auch noch in der Hertzschen Mechanik, als die Grundeigenschaft der Materie betrachtet und daher fast in jedem physikalischen Weltsystem als erster Baustein verwendet wird. Und doch läßt sich jetzt ganz allgemein beweisen, daß die Masse eines jeden Körpers von der Temperatur abhängig ist. Denn die träge Masse wird am direktesten definiert durch die kinetische Energie. Da es aber, wie vorhin gezeigt, unmöglich ist, die Energie der fortschreitenden Bewegung eines Körpers vollständig zu trennen von seinem inneren Zustand, so folgt sogleich, daß eine Konstante mit den Eigenschaften der trägen Masse nicht existieren kann. Der Grund hiervon liegt wiederum in der Energie der inneren Wärmestrahlung, welche an der Trägheit des Körpers sicher einen, wenn auch geringen, so doch angebbaren Anteil hat, und zwar mit einem von der Strahlungsdichte, d. h. von der Temperatur abhängigen Gliede. Will man aber die Masse, statt durch die kinetische Energie, durch die Bewegungsgröße definieren, nämlich als den Quotienten der Bewegungsgröße durch die Geschwindigkeit, so kommt man zu keinem anderen Resultat. Denn nach den Untersuchungen von H. A. Lorentz, H. Poincaré und M. Abraham besitzt die innere Wärmestrahlung eines bewegten Körpers, ebenso wie überhaupt jede elektromagnetische Strahlung, eine bestimmte endliche Bewegungsgröße, welche in der gesamten Bewegungsgröße des Körpers mit enthalten ist. Dieselbe hängt aber, ebenso wie die Strahlungsenergie, von der Temperatur ab, und infolgedessen auch die durch sie definierte Masse.

Der Ausweg, zwischen „wirklicher" und „scheinbarer" Masse zu unterscheiden, und der ersteren allein die Eigen-

schaft der absoluten Konstanz beizulegen, stellt im Grunde nur eine veränderte Formulierung desselben Sachverhaltes dar. Denn wenn der „wirklichen“ Masse nun auch die Konstanz gewahrt bleibt, so geht ihr dafür auf der anderen Seite ihre bisherige Bedeutung für die kinetische Energie und für die Bewegungsgröße verloren.

An diese Betrachtung schließt sich sogleich ein drittes Beispiel, nämlich die Frage nach der Identität von *träger* und *ponderabler* Masse. Die Wärmestrahlung in einem vollständig evakuierten, von spiegelnden Wänden begrenzten Raume besitzt sicher träge Masse; aber besitzt sie auch ponderable Masse? Wenn diese Frage zu verneinen ist, was wohl das Nächstliegende sein dürfte, so ist damit offenbar die durch alle bisherige Erfahrungen bestätigte und allgemein angenommene Identität von träger und ponderabler Masse aufgehoben. Man darf nicht einwenden, daß die Trägheit der Hohlraumstrahlung unmerklich klein ist gegen die der begrenzenden materiellen Wände. Im Gegenteil: durch ein gehörig großes Volumen des Hohlraumes läßt sich die Trägheit der Strahlung sogar beliebig groß machen gegen die der Wände. Eine solche, durch dünne starre spiegelnde Wände von dem äußeren Raum vollständig abgeschlossene, im übrigen frei bewegliche Hohlraumstrahlung liefert ein anschauliches Beispiel eines starren Körpers, dessen Bewegungsgesetze von denen der gewöhnlichen Mechanik total abweichen. Denn während er, äußerlich betrachtet, sich durch nichts von anderen starren Körpern unterscheidet, auch eine gewisse träge Masse besitzt und dem Gesetz des Beharrungsvermögens gehorcht, ändert sich seine Masse merklich mit der Temperatur, außerdem hängt sie in bestimmter angebbarer Weise von der Größe der Geschwindigkeit ab, sowie von der Richtung, welche die bewegende Kraft mit der Geschwindigkeit bildet. Dabei haben die Eigenschaften eines solchen Körpers gar nichts Hypothetisches an sich, sondern lassen sich quantitativ in allen Einzelheiten aus bekannten Gesetzen ableiten.

Angesichts der geschilderten Sachlage, durch welche einige der bisher gewöhnlich als festeste Stütze für theoretische Betrachtungen aller Art benutzten Anschauungen und Sätze ihres allgemeinen Charakters entkleidet werden, muß es als eine

Aufgabe von besonderer Wichtigkeit erscheinen, unter den Sätzen, welche bisher der allgemeinen Dynamik zugrunde gelegt wurden, diejenigen herauszugreifen und besonders in den Vordergrund zu stellen, welche sich auch den Ergebnissen der neuesten Forschungen gegenüber als absolut genau bewährt haben; denn sie allein werden fernerhin Anspruch erheben dürfen, als Fundamente der Dynamik Verwendung zu finden. Damit soll natürlich nicht gesagt werden, daß die oben als merklich unexakt gekennzeichneten Sätze künftig außer Gebrauch zu setzen wären; denn die enorme praktische Bedeutung, welche die Zerlegung der Energie in eine innere und eine fortschreitende, oder die Annahme der absoluten Unveränderlichkeit der Masse, oder die Voraussetzung der Identität der trägen und der ponderablen Masse in der ungeheuren Mehrzahl aller Fälle besitzt, wird ja durch die hier angestellten Betrachtungen überhaupt gar nicht berührt, und niemals wird man in die Lage kommen, auf die Benutzung jener so wesentlich vereinfachenden Annahmen Verzicht leisten zu können. Aber vom Standpunkt der allgemeinen Theorie aus wird man unbedingt und prinzipiell unterscheiden müssen zwischen solchen Sätzen, die nur als Annäherungen aufzufassen sind, und solchen, welche genaue Gültigkeit beanspruchen, schon deshalb, weil heute noch gar nicht abzusehen ist, zu welchen Konsequenzen die Weiterentwickelung der exakten Theorie einmal führen wird; sind ja doch häufig genug weitreichende Umwälzungen, auch in der Praxis, von der Entdeckung fast unmerklich kleiner Ungenauigkeiten in einer bis dahin allgemein für exakt gehaltenen Theorie ausgegangen.

Fragen wir daher nach den wirklich exakten Grundlagen der allgemeinen Dynamik, so bleibt von allen bekannten Sätzen zunächst nur übrig das *Prinzip der kleinsten Wirkung*, welches, wie H. v. Helmholtz[1]) nachgewiesen hat, die Mechanik, die Elektrodynamik und die beiden Hauptsätze der Thermodynamik in ihrer Anwendung auf reversible Prozesse umfaßt. Daß in dem nämlichen Prinzip auch die Gesetze einer bewegten Hohlraumstrahlung enthalten sind, habe ich im folgenden (vgl. unten Gleichung (12)) besonders gezeigt. Aber das Prinzip

1) H. v. Helmholtz, Wissenschaftl. Abhandl. 3. p. 203. 1895.

der kleinsten Wirkung genügt noch nicht zur Fundamentierung einer vollständigen Dynamik ponderabler Körper; denn für sich allein gewährt es keinen Ersatz für die oben als unhaltbar nachgewiesene und daher hier nicht einzuführende Zerlegung der Energie eines Körpers in eine fortschreitende und eine innere Energie. Dagegen steht ein solcher Ersatz in vollem Umfang in Aussicht bei der Einführung eines anderen Theorems: des von H. A. Lorentz[1]) und in allgemeinster Fassung von A. Einstein[2]) ausgesprochenen *Prinzips der Relativität.* Wenn auch von direkten Bestätigungen der Gültigkeit dieses Prinzips nur eine einzige, allerdings sehr gewichtige, zu nennen ist: das Ergebnis der Versuche von Michelson und Morley[3]), so ist doch andererseits bis jetzt keine Tatsache bekannt, die es direkt hinderte, diesem Prinzip allgemeine und absolute Genauigkeit zuzuschreiben. Andererseits erweist sich das Prinzip als so durchgreifend und fruchtbar, daß eine möglichst eingehende Prüfung wünschenswert erscheint, und diese kann offenbar nur durch Untersuchung der Konsequenzen erfolgen, welche es in sich birgt.

Dieser Erwägung folgend, hielt ich es für eine lohnende Aufgabe, die Schlüsse zu entwickeln, zu welchen eine Kombination des Prinzips der Relativität mit dem Prinzip der kleinsten Wirkung für beliebige ponderable Körper führt. Es haben sich dabei gewisse weitere Ausblicke ergeben, sowie auch einige Folgerungen, die vielleicht einer direkten experimentellen Prüfung zugänglich sind.

Erster Abschnitt.

Dynamik einer bewegten schwarzen Hohlraumstrahlung.

§ 1.

Die schwarze Hohlraumstrahlung im reinen Vakuum ist unter allen physikalischen Systemen das einzige, dessen thermo-

---

1) H. A. Lorentz, Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam p. 809. 1904.

2) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**. p. 891. 1905.

3) A. A. Michelson u. E. W. Morley, Amer. Journ. of Science (3) **34**. p. 333. 1887.

dynamische, elektrodynamische und mechanische Eigenschaften sich, unabhängig vom Widerstreit spezieller Theorien, mit absoluter Genauigkeit angeben lassen. Seine Behandlung ist daher der der übrigen Systeme vorangeschickt. Man denke sich die Strahlung eingeschlossen in ein rings von beweglichen absolut reflektierenden Wänden umgebenes Vakuum, dessen Volumen V so groß gewählt sein möge, daß der Einfluß der Masse der Wände nicht merklich in Betracht kommt. Alle mit dem System vorgenommenen Änderungen denken wir uns reversibel, d. h. so langsam vorgenommen, daß in jedem Augenblick ein stationärer Zustand besteht. Dann ist der Zustand des Systems vollkommen bestimmt durch die Geschwindigkeit q, deren Betrag ein beliebig großer Bruchteil der Lichtgeschwindigkeit c sein kann, das Volumen V und die Temperatur T. Bei einer unendlich kleinen Zustandsänderung ist nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik die Änderung der Energie E der Strahlung:

$$dE = A + Q,$$

wobei A die von außen auf die Strahlung ausgeübte mechanische Arbeit, Q die von außen zugeführte Wärme bedeutet; und nach dem zweiten Hauptsatz ist die Änderung der Entropie S der Strahlung:

$$dS = \frac{Q}{T} = \frac{dE - A}{T}.$$

Wir wollen nun mit Hilfe der letzten Gleichung die Eigenschaften der Strahlung in ihrer Abhängigkeit von den unabhängigen Variabeln q, V und T berechnen. Die Energie der Strahlung ist:

$$E = \varepsilon . V,$$

wenn ε die räumliche Energiedichte bedeutet, welche nur von q und T abhängt. Was ferner die äußere Arbeit A betrifft, so setzt sich dieselbe additiv zusammen aus der Translationsarbeit und der Kompressionsarbeit. Erstere ist gleich dem Produkt der Geschwindigkeit q und dem Zuwachs der Bewegungsgröße G, letztere gleich dem Produkt des Druckes p und der Abnahme des Volumens V, also:

$$A = q\,dG - p\,dV.$$

Nun ist der Druck[1]):

$$p = \frac{c^2 - q^2}{3\,c^2 + q^2} \cdot \varepsilon .$$

Ferner ist die Bewegungsgröße[2]):

$$G = \frac{4\,q\,\varepsilon\,V}{3\,c^2 + q^2} .$$

Substituiert man diese Werte in den Ausdruck von A, hierauf die Werte von A und E in die Gleichung für $d\,S$, so lautet die letztere:

$$d\,S = \frac{d(\varepsilon\,V) - q\,d\left(\frac{4\,q\,\varepsilon\,V}{3\,c^2 + q^2}\right) + \frac{c^2 - q^2}{3\,c^2 + q^2}\,\varepsilon\,d\,V}{T} .$$

Die Bedingung, daß dieser Ausdruck ein vollständiges Differential der drei unabhängigen Variabeln q, V und T bildet, wobei zu beachten ist, daß ε nur von q und T, nicht von V abhängt, liefert als notwendige Folgerung die Beziehungen:

$$(1) \qquad \varepsilon = \frac{a\,c^4}{3} \cdot \frac{3\,c^2 + q^2}{(c^2 - q^2)^3}\,T^4$$

---

1) K. v. Mosengeil, Ann. d. Phys. 22. p. 867. 1907, gibt auf Grund einer von M. Abraham (Elektromagn. Theorie der Strahlung, Leipzig, B. G. Teubner 1905, p. 351) für den Druck eines einzelnen Strahlenbündels auf einen bewegten Spiegel abgeleiteten Formel als Gleichung (42):

$$p = \frac{4\,\pi}{3\,c}\,K(0)\left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right)^{3/2}$$

und als Gleichung (44):

$$\varepsilon = \frac{4\,\pi}{c}\,K(0)\,\frac{1 + \frac{q^2}{3\,c^2}}{\left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right)^{1/2}} .$$

Beide Gleichungen kombiniert liefern die obige Beziehung, welche übrigens allgemein gilt, nicht etwa nur für adiabatische Vorgänge.

2) Nach K. v. Mosengeil, l. c. Gleichung (24*) ist nämlich:

$$G = \frac{16\,\pi\,q}{3\,c^3}\,\frac{K\left(\frac{\pi}{2}, q\right)}{\left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right)^2} \cdot V,$$

wobei nach Gleichung (25*):

$$\varepsilon = \frac{4\,\pi}{c}\,K\left(\frac{\pi}{2}, q\right)\frac{1 + \frac{1}{3}\frac{q^2}{c^2}}{\left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right)^2} .$$

und

(2) $$S = \frac{4\,a\,c^4}{3} \cdot \frac{T^3\,V}{(c^2 - q^2)^2},$$

wobei die Konstante a dadurch bestimmt ist, daß s für $q = 0$ in $a\,T^4$ übergeht, entsprechend dem Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetz.

Mit diesen Werten ergeben sich für die Energie E, den Druck p und die Bewegungsgröße G der bewegten Hohlraumstrahlung als Funktionen der unabhängigen Variabeln q, V und T folgende Ausdrücke:

(3) $$E = \frac{a\,c^4}{3} \cdot \frac{3\,c^2 + q^2}{(c^2 - q^2)^3}\,T^4\,V,$$

(4) $$p = \frac{a\,c^4}{3} \cdot \frac{T^4}{(c^2 - q^2)^2},$$

(5) $$G = \frac{4\,a\,c^4\,q}{3} \cdot \frac{T^4\,V}{(c^2 - q^2)^3}.$$

Erteilt man also z. B. der Hohlraumstrahlung eine Beschleunigung, während ihr Volumen V konstant gehalten und keine Wärme von außen zugeführt wird, so daß auch die Entropie S konstant bleibt, so erniedrigt sich nach (2) die Temperatur T der Strahlung im Verhältnis

$$\left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right)^{2/3} : 1.$$

Dieses Resultat sowie verschiedene andere damit verwandte Sätze stehen im Einklang mit den Schlüssen, zu welchen die Untersuchung von K. v. Mosengeil[1]) geführt hat. Weiter unten (im § 15) wird sich eine noch einfachere und direktere Ableitung für sie ergeben.

Zweiter Abschnitt.

Prinzip der kleinsten Wirkung und Prinzip der Relativität.

§ 2.

Wir betrachten im folgenden einen beliebigen, aus einer gegebenen Anzahl[2]) gleichartiger oder verschiedenartiger Moleküle

1) K. v. Mosengeil, l. c. Gleichung (47) usw.

2) Diese Anzahl kann auch gleich Null sein. Dann reduziert sich der Körper auf eine Hohlraumstrahlung, wie sie im vorigen Abschnitt behandelt wurde.

bestehenden Körper in einem stationären Zustand, der bestimmt ist durch die unabhängigen Variabeln[1]) V, T und die Geschwindigkeitskomponenten $\dot{x}$, $\dot{y}$, $\dot{z}$ des Körpers längs den drei Achsen x, y, z eines ruhenden geradlinigen orthogonalen Bezugsystems. Die Größe q der Geschwindigkeit ist dann gegeben durch:

$$q^2 = \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 .$$

Ändert man den Zustand des Körpers auf reversible Weise, so gelten nach H. v. Helmholtz[2]) die aus dem Prinzip der kleinsten Wirkung fließenden Differentialgleichungen:

$$(6)\qquad \frac{d}{dt}\frac{\partial H}{\partial \dot{x}} = \mathfrak{F}_x , \quad \frac{d}{dt}\frac{\partial H}{\partial \dot{y}} = \mathfrak{F}_y , \quad \frac{d}{dt}\frac{\partial H}{\partial \dot{z}} = \mathfrak{F}_z$$

und

$$(7)\qquad \frac{\partial H}{\partial V} = p , \quad \frac{\partial H}{\partial T} = S .$$

Hier bedeutet H das kinetische Potential des Körpers, als Funktion der oben genannten fünf unabhängigen Variabeln, wobei jedoch die Geschwindigkeitskomponenten $\dot{x}$, $\dot{y}$, $\dot{z}$ nur in der Verbindung q vorkommen, und $\mathfrak{F}$ bedeutet die von außen auf den Körper wirkende bewegende Kraft.

Man kann diese fünf Differentialgleichungen auch zur Definition des kinetischen Potentials benutzen; doch ist durch sie, wie man sieht, die Funktion H noch nicht vollständig definiert, sondern es bleibt in dem Ausdruck von H, bei bestimmtem $\mathfrak{F}$, p und S, eine additive Konstante, welche keinerlei physikalische Bedeutung besitzt, willkürlich bestimmbar. Eine zweckmäßige Verfügung über diese Konstante werden wir weiter unten (im § 9) treffen und damit die zur Vervollständigung der Definition von H notwendige Ergänzung vornehmen.

Die Bewegungsgröße des Körpers ist dann gegeben durch die Komponenten:

$$(8)\qquad \mathfrak{G}_x = \frac{\partial H}{\partial \dot{x}} , \quad \mathfrak{G}_y = \frac{\partial H}{\partial \dot{y}} , \quad \mathfrak{G}_z = \frac{\partial H}{\partial \dot{z}}$$

---

1) Über die Existenz einer Zustandsgleichung vgl. A. Byk, Ann. d. Phys. 19. p. 441. 1906.

2) H. v. Helmholtz, Ges. Abh. (Leipzig, J. A. Barth) 3. p. 225. 1895. Dort ist das kinetische Potential mit dem entgegengesetzten Vorzeichen definiert.

bzw. durch die resultierende Bewegungsgröße:

$$G = \frac{\partial H}{\partial q} \tag{9}$$

und die gesamte Energie des Körpers durch:

$$E = q \frac{\partial H}{\partial q} + T \frac{\partial H}{\partial T} - H = \dot{x}\,\mathfrak{G}_x + \dot{y}\,\mathfrak{G}_y + \dot{z}\,\mathfrak{G}_z + T S - H, \tag{10}$$

woraus sich für das Energieprinzip die Gleichung ergibt:

$$d E = \mathfrak{F}_x d x + \mathfrak{F}_y d y + \mathfrak{F}_z d z - p d V + T d S, \tag{11}$$

welche auf ihrer rechten Seite die Translationsarbeit, die Kompressionsarbeit und die von außen zugeführte Wärme enthält.

Alle diese Beziehungen besitzen natürlich auch Gültigkeit für den im vorigen Abschnitt behandelten speziellen Fall der reinen Hohlraumstrahlung, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man für das kinetische Potential den Wert:

$$H = \frac{a c^4 T^4 V}{3 (c^2 - q^2)^2} \tag{12}$$

in die obigen Gleichungen einsetzt.

In der Anwendung auf ponderable Körper wurde nun bisher, auch bei H. v. Helmholtz, stets so verfahren, daß man das kinetische Potential H in zwei Teile zerlegte:

$$H = \frac{1}{2} M q^2 - F,$$

und M, die Masse des Körpers, konstant, dagegen F, die freie Energie des Körpers, unabhängig von q annahm. Dann gehen die Gleichungen (6) in die Gleichungen der gewöhnlichen Mechanik über, und die Gleichungen (7) in die der gewöhnlichen Thermodynamik.

Wie aber das Beispiel der Hohlraumstrahlung zeigt, und wie oben in der Einleitung näher ausgeführt wurde, ist eine derartige Zerlegung, genau genommen, in keinem einzigen Falle zulässig; denn ein jeder ponderable Körper enthält in seinem Innern strahlende Energie in angebbarem Betrage. Wir wollen daher hier jene Zerlegung nicht vornehmen, sondern wollen uns statt dessen auf das Prinzip der Relativität stützen und dessen Konsequenzen für den betrachteten Fall entwickeln.

§ 3.

Das Prinzip der Relativität besagt, daß man statt des bisher benutzten Bezugsystems (x, y, z, t) mit genau dem nämlichen Recht auch das folgende Bezugsystem:

$$x' = \frac{c(x - v t)}{\sqrt{c^2 - v^2}}, \quad y' = y, \quad z' = z, \quad t' = \frac{c^2 t - v x}{c \sqrt{c^2 - v^2}}$$

für die Grundgleichungen der Mechanik, Elektrodynamik und Thermodynamik benutzen und daher als „ruhend" bezeichnen kann. Wir wollen im folgenden alle in dem neuen Bezugsystem gemessenen Größen durch einen hinzugefügten Strich charakterisieren und dementsprechend auch die beiden Bezugsysteme als das „gestrichene" und das „ungestrichene" bezeichnen. Dann läßt sich der Inhalt des Relativitätsprinzips auch so aussprechen: *Alle Gleichungen zwischen gestrichenen, ungestrichenen oder auch beiderlei Größen bleiben richtig, wenn man in ihnen die gestrichenen Größen durch die gleichnamigen ungestrichenen und zugleich die ungestrichenen Größen durch die gleichnamigen gestrichenen ersetzt.* Dabei ist $c' = c$ und $v' = -v$ zu setzen.

Dieser allgemeine Satz, der natürlich auch für die obigen Definitionsgleichungen der gestrichenen Koordinaten gilt, liefert für jede gefundene Beziehung eine reziproke Beziehung, welche oft zur Verifikation nützlich ist.

§ 4.

Unsere nächste Aufgabe soll es nun sein, die Beziehung zwischen einer jeden der bisher benutzten Größen und der gleichnamigen gestrichenen Größe aufzustellen. Dies kann, wie sich zeigen wird, in vollkommen eindeutiger Weise geschehen, so daß wir schließlich z. B. aus der Energie eines für ein Bezugsystem ruhenden Körpers die Energie desselben Körpers in dem anderen Bezugsystem, für welches er eine gewisse endliche Geschwindigkeit besitzt, berechnen können.

Zunächst ergibt sich für die gestrichenen Geschwindigkeitskomponenten ($\dot{x}' = dx'/dt'$ usw.) auf rein mathematischem Wege:

$$(13) \quad \dot{x}' = \frac{c^2(\dot{x} - v)}{c^2 - v\dot{x}}, \quad \dot{y}' = \frac{c\sqrt{c^2 - v^2}\,\dot{y}}{c^2 - v\dot{x}}, \quad \dot{z}' = \frac{c\sqrt{c^2 - v^2}\,\dot{z}}{c^2 - v\dot{x}}.$$

Ferner[1]):

$$(14)\qquad \sqrt{\frac{c^2-q'^2}{c^2-q^2}} = \frac{c\sqrt{c^2-v^2}}{c^2-v\dot{x}} = \frac{c^2+v\dot{x}'}{c\sqrt{c^2-v^2}} = \frac{V'}{V} = \frac{dt}{dt'}.$$

Wir wollen jetzt nachweisen, daß die *Entropie* des von uns betrachteten Körpers in bezug auf das gestrichene System den nämlichen Wert besitzt wie in bezug auf das ungestrichene System. Man könnte diesen Beweis ganz allgemein auf den engen Zusammenhang der Entropie mit der Wahrscheinlichkeit gründen, deren Größe unmöglich von der Wahl des Bezugsystems abhängen kann; indessen ziehen wir hier einen direkteren, von der Einführung des Wahrscheinlichkeitsbegriffes ganz unabhängigen Weg vor.

Wir denken uns den Körper aus einem Zustand, in welchem er für das ungestrichene Bezugsystem ruht, durch irgend einen reversibeln adiabatischen Prozeß in einen zweiten Zustand gebracht, in welchem er für das gestrichene Bezugsystem ruht. Bezeichnet man die Entropie des Körpers für das ungestrichene System im Anfangszustand mit S_1, im Endzustand mit S_2, so ist wegen der Reversibilität und Adiabasie $S_1 = S_2$. Aber auch für das gestrichene Bezugsystem ist der Vorgang reversibel und adiabatisch, also haben wir ebenso:

$$S_1' = S_2'.$$

Wäre nun S_1' nicht gleich S_1, sondern etwa $S_1' > S_1$, so würde das heißen: Die Entropie des Körpers ist für dasjenige Bezugsystem, für welches er in Bewegung begriffen ist, größer als für dasjenige Bezugsystem, für welches er sich in Ruhe befindet. Dann müßte nach diesem Satze auch $S_2 > S_2'$ sein; denn im zweiten Zustand ruht der Körper für das gestrichene Bezugsystem, während er für das ungestrichene Bezugsystem in Bewegung begriffen ist. Diese beiden Ungleichungen widersprechen aber den oben aufgestellten beiden Gleichungen. Ebensowenig kann $S_1' < S_1$ sein; folglich ist $S_1' = S_1$, und allgemein:

$$(15)\qquad S' = S,$$

---

1) Alle diese Relationen gelten übrigens auch für ein ungleichförmig bewegtes Medium, in welchem die Geschwindigkeit nach Größe und Richtung stetig von Punkt zu Punkt variiert. In diesem Falle ist unter V ein unendlich kleines Volumenelement zu verstehen.

d. h. die Entropie des Körpers hängt nicht von der Wahl des Bezugsystems ab.

§ 5.

Hieraus ergibt sich die wichtige Folgerung: Wenn ein Körper, der im Anfangszustand für das ungestrichene System ruht, auf irgend eine Weise reversibel und adiabatisch auf die Geschwindigkeit $\dot{x} = v$, $\dot{y} = 0$, $\dot{z} = 0$ gebracht wird, und zwar so, daß das Endvolumen V_2 mit dem Anfangsvolumen V_1 in der Beziehung steht:

$$V_2 = V_1 \cdot \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}, \tag{16}$$

so ist der Endzustand 2 für das gestrichene System in allen Stücken identisch mit dem Anfangszustand 1 für das ungestrichene System.

Die Richtigkeit dieses Satzes ergibt sich aus der Überlegung, daß der Zustand des Körpers durch fünf unabhängige Variabeln bestimmt ist, als welche wir außer den drei Geschwindigkeitskomponenten das Volumen und die Entropie wählen können. Nun sind nach den Voraussetzungen im Endzustand für das gestrichene System die drei Geschwindigkeitskomponenten des Körpers $\dot{x}_2'$, $\dot{y}_2'$ und $\dot{z}_2' = 0$, ferner nach (15) die Entropie $S_2' = S_2 = S_1$, endlich das Volumen nach (14):

$$V_2' = V_2 \frac{c^2 + v\dot{x}_2'}{c\sqrt{c^2 - v^2}} = V_2 \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} = V_1,$$

also besitzen alle fünf Zustandsvariabeln im Endzustand 2 für das gestrichene System die nämlichen Werte wie im Anfangszustand 1 für das ungestrichene System, wodurch der obige Satz bewiesen ist.

§ 6.

Nun denken wir uns eine beliebige Anzahl verschiedenartiger voneinander getrennter Körper, die anfänglich für das ungestrichene System ruhen und alle eine gleiche Temperatur T_1 besitzen und einem gleichen Druck p_1 unterworfen sind. Jeder dieser Körper für sich werde irgendwie reversibel und adiabatisch auf die Geschwindigkeit v gebracht und sein Endvolumen nach der Beziehung (16) reguliert. Dann besitzen schließlich alle Körper wiederum eine gemeinsame Temperatur T_2 und einen gemeinsamen Druck p_2. Denn für das

gestrichene System befindet sich jeder Körper schließlich in dem nämlichen Zustand wie anfänglich für das ungestrichene System, also sind für das gestrichene System die Endtemperaturen und die Enddrucke alle einander gleich. Dasselbe gilt aber auch für das ungestrichene System; denn zwei Körper, welche für ein Bezugsystem die nämliche Temperatur und den nämlichen Druck aufweisen, d. h. sich miteinander im thermischen und mechanischen Gleichgewicht befinden, besitzen dieselbe Eigenschaft auch für jedes andere Bezugsystem.

Wir können also folgenden Satz aussprechen: Verschiedenartige Körper von gemeinsamer Temperatur und gemeinsamem Druck, welche einzeln für sich reversibel und adiabatisch auf irgend einem Wege von der Geschwindigkeit 0 auf die Geschwindigkeit v gebracht werden, so daß für jeden Körper das Volumen sich im Verhältnis $\sqrt{1-(v^2/c^2)}:1$ verkleinert, nehmen wiederum gemeinsame Temperatur und gemeinsamen Druck an. Kennt man daher für einen einzigen Körper die durch einen solchen Prozeß hervorgebrachte Änderung der Temperatur und des Druckes, so kennt man die Änderung für jeden beliebigen Körper in der Natur.

Nun ist speziell für eine schwarze Hohlraumstrahlung nach (2) für $q_1 = 0$, $q_2 = v$

$$S_1 = \frac{4\,a\,T_1^3\,V_1}{3}, \qquad S_2 = \frac{4\,a\,c^4\,T_2^3\,V_2}{3\,(c^2-v^2)^2},$$

folglich, da nach der Voraussetzung

$$S_1 = S_2 \quad \text{und} \quad V_2 = V_1 \cdot \sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}},$$

$$T_2 = T_1 \cdot \sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$$

und nach (4):

$$p_1 = p_2,$$

d. h. der gemeinsame Enddruck ist gleich dem gemeinsamen Anfangsdruck. Die beiden letzten Beziehungen gelten also allgemein für jeden beliebigen Körper, der dem genannten Prozeß unterworfen wird.

Daraus folgt auch, daß man die Volumenbedingung (16) des § 5 ersetzen kann durch die einfachere Bedingung, daß der Enddruck p_2 gleich ist dem Anfangsdruck p_1. Dann kann man sagen: Bei einer reversibeln adiabatischen isobaren (d. h.

p = const.) Beschleunigung eines beliebigen Körpers von der Geschwindigkeit 0 auf beliebigem Wege bis zur Geschwindigkeit v verkleinert sich sowohl das Volumen als auch die Temperatur des Körpers im Verhältnis $\sqrt{1-(v^2/c^2)}:1$. In diesem Satze ist natürlich die Richtung der Geschwindigkeit v unwesentlich. Daher gilt derselbe Satz auch, wenn man statt der in der x-Achse gerichteten Geschwindigkeit v die beliebig gerichtete Geschwindigkeit q einsetzt.

§ 7.

Der letzte Satz ermöglicht es nun, die Beziehung zwischen den Werten, welche die Temperatur und der Druck eines beliebig bewegten Körpers für die beiden von uns benutzten Bezugsysteme besitzt, ganz allgemein anzugeben. Wir denken uns einen mit einer beliebig gerichteten Geschwindigkeit bewegten Körper gegeben. Die Größe der Geschwindigkeit betrage für das ungestrichene System q, für das gestrichene System q'. Wenn der Körper für das ungestrichene Bezugsystem aus dem gegebenen Zustand reversibel, adiabatisch und isobar zur Ruhe gebracht wird, so ist sein Volumen von V auf

$$\frac{V}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}},$$

seine Temperatur von T auf

$$\frac{T}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}$$

gewachsen. Wenn der Körper aber für das gestrichene Bezugsystem aus dem gegebenen Zustand reversibel, adiabatisch und isobar zur Ruhe gebracht wird, so ist sein Volumen von V' auf

$$\frac{V'}{\sqrt{1-\frac{q'^2}{c^2}}},$$

seine Temperatur von T' auf

$$\frac{T'}{\sqrt{1-\frac{q'^2}{c^2}}}$$

gewachsen. Nun ist aber der so erhaltene Ruhezustand des

Körpers im ungestrichenen System in allen Stücken identisch mit dem vorhin erhaltenen Ruhezustand im gestrichenen System. Denn die Bedingungen, unter denen der Satz des § 5 gilt, sind hier alle erfüllt, wenn man sich den Körper aus dem Ruhezustand für das ungestrichene System reversibel, adiabatisch und isobar durch den ursprünglich gegebenen Zustand hindurch in den Ruhezustand für das gestrichene System gebracht denkt. Folglich ist:

$$p = p', \quad \frac{V}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}} = \frac{V'}{\sqrt{1-\frac{q'^2}{c^2}}} \quad \text{und} \quad \frac{T}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}} = \frac{T'}{\sqrt{1-\frac{q'^2}{c^2}}},$$

oder:

$$\frac{V'}{V} = \frac{T'}{T} = \sqrt{\frac{c^2-q'^2}{c^2-q^2}}, \quad p' = p, \quad S' = S \tag{17}$$

als *allgemein gültige Beziehung zwischen den gestrichenen und den ungestrichenen Variabeln.*

§ 8.

Jetzt handelt es sich vor allem um den Vergleich der Werte des *kinetischen Potentials* in den beiden Bezugsystemen. Zu diesem Zwecke schreiben wir zunächst die Differentialgleichungen (7) nach dem Relativitätsprinzip für das gestrichene System:

$$\frac{\partial H'}{\partial V'} = p', \quad \frac{\partial H'}{\partial T'} = S'. \tag{18}$$

Diese beiden Gleichungen liefern mit Rücksicht auf die Gleichungen (7) und die Beziehungen (17):

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(H'\sqrt{\frac{c^2-q^2}{c^2-q'^2}}\right) = \frac{\partial H}{\partial V}, \quad \frac{\partial}{\partial T}\left(H'\sqrt{\frac{c^2-q^2}{c^2-q'^2}}\right) = \frac{\partial H}{\partial T}. \tag{19}$$

Ehe wir die Integration vornehmen, leiten wir noch die entsprechenden Gleichungen für die Geschwindigkeitskomponenten $\dot{y}$ und $\dot{z}$ ab. Dazu müssen wir außer den Differentialgleichungen (6) in bezug auf das gestrichene System:

$$\frac{d}{dt'}\frac{\partial H'}{\partial \dot{x}'} = \mathfrak{F}_{x'}, \quad \frac{d}{dt'}\frac{\partial H'}{\partial \dot{y}'} = \mathfrak{F}_{y'}, \quad \frac{d}{dt'}\frac{\partial H'}{\partial \dot{z}'} = \mathfrak{F}_{z'} \tag{20}$$

die Beziehungen zwischen den gestrichenen und den ungestrichenen Komponenten der bewegenden Kraft $\mathfrak{F}$ benutzen. Um diese zu finden, betrachten wir zunächst einen speziellen Fall, nämlich einen unendlich kleinen, mit der Elektrizitäts-

menge e geladenen, diathermanen festen Körper, der sich in irgend einem evakuierten elektromagnetischen Felde befindet. Dann ist für das ungestrichene System:

$$\mathfrak{F}_x = e\,\mathfrak{E}_x + \frac{e}{c}(\dot{y}\,\mathfrak{H}_z - \dot{z}\,\mathfrak{H}_y),$$

$$\mathfrak{F}_y = e\,\mathfrak{E}_y + \frac{e}{c}(\dot{z}\,\mathfrak{H}_x - \dot{x}\,\mathfrak{H}_z),$$

$$\mathfrak{F}_z = e\,\mathfrak{E}_z + \frac{e}{c}(\dot{x}\,\mathfrak{H}_y - \dot{y}\,\mathfrak{H}_x),$$

wobei $\mathfrak{E}$ die elektrische, $\mathfrak{H}$ die magnetische Feldintensität bezeichnet. Die nämlichen Gleichungen gelten nach dem Relativitätsprinzip, wenn man sämtliche Größen, außer e und c, mit Strichen versieht. Daraus ergeben sich mit Rücksicht auf die Relationen (13), sowie auf die Beziehungen[1]):

$$\mathfrak{E}'_{x'} = \mathfrak{E}_x, \qquad \mathfrak{H}'_{x'} = \mathfrak{H}_x,$$

$$\mathfrak{E}'_{y'} = \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}}\left(\mathfrak{E}_y - \frac{v}{c}\,\mathfrak{H}_z\right), \qquad \mathfrak{H}'_{y'} = \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}}\left(\mathfrak{H}_y + \frac{v}{c}\,\mathfrak{E}_z\right),$$

$$\mathfrak{E}'_{z'} = \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}}\left(\mathfrak{E}_z + \frac{v}{c}\,\mathfrak{H}_y\right), \qquad \mathfrak{H}'_{z'} = \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}}\left(\mathfrak{H}_z - \frac{v}{c}\,\mathfrak{E}_y\right)$$

die folgenden Gleichungen zwischen den gestrichenen und der ungestrichenen Kraftkomponenten:

$$\mathfrak{F}'_{x'} = \mathfrak{F}_x - \frac{v\,\dot{y}}{c^2 - v\,\dot{x}}\,\mathfrak{F}_y - \frac{v\,\dot{z}}{c^2 - v\,\dot{x}}\,\mathfrak{F}_z, \tag{21}$$

$$\mathfrak{F}'_{y'} = \frac{c\sqrt{c^2 - v^2}}{c^2 - v\,\dot{x}}\,\mathfrak{F}_y, \qquad \mathfrak{F}'_{z'} = \frac{c\sqrt{c^2 - v^2}}{c^2 - v\,\dot{x}}\,\mathfrak{F}_z. \tag{22}$$

Die beiden letzten Beziehungen (22) nehmen wir als gemein gültig an; sie liefern mit (6) und (20) kombiniert:

$$\frac{d}{dt'}\frac{\partial H'}{\partial \dot{y}'} = \frac{c\sqrt{c^2 - v^2}}{c^2 - v\,\dot{x}}\,\frac{d}{dt}\frac{\partial H}{\partial \dot{y}}.$$

Nun ist nach (13) und (14):

$$\frac{\partial H'}{\partial \dot{y}'} = \frac{\partial H'}{\partial \dot{y}}\,\frac{\partial \dot{y}}{\partial \dot{y}'} = \frac{\partial H'}{\partial \dot{y}}\,\frac{c\sqrt{c^2 - v^2}}{c^2 + v\,\dot{x}'} = \frac{\partial}{\partial \dot{y}}\left(H'\sqrt{\frac{c^2 - q^2}{c^2 - q'^2}}\right) \tag{23}$$

und:

$$\frac{dt'}{dt} = \frac{c^2 - v\,\dot{x}}{c\sqrt{c^2 - v^2}}.$$

---

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. p. 909. 1905.

Daraus folgt:

$$d\frac{\partial}{\partial \dot{y}}\left(H'\sqrt{\frac{c^2-q^2}{c^2-q'^2}}\right)=d\frac{\partial H}{\partial \dot{y}}$$

und integriert:

$$(24)\quad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial}{\partial \dot{y}}\left(H'\sqrt{\dfrac{c^2-q^2}{c^2-q'^2}}\right)=\dfrac{\partial H}{\partial \dot{y}}, \\ \text{ebenso:} \\ \dfrac{\partial}{\partial \dot{z}}\left(H'\sqrt{\dfrac{c^2-q^2}{c^2-q'^2}}\right)=\dfrac{\partial H}{\partial \dot{z}}. \end{array}\right.$$

Die Integrationskonstante, eine absolute Konstante, verschwindet, weil für $q'=q$ H' in H übergeht.

§ 9.

Nun liefern die vier Gleichungen (19) und (24) integriert:

$$H'\sqrt{\frac{c^2-q^2}{c^2-q'^2}}=H+\text{const.}$$

Die Konstante hängt nicht ab von V, T, $\dot{y}$, $\dot{z}$; wohl aber kann sie noch von $\dot{x}$, oder, nach (14), von $c^2-q^2/c^2-q'^2$ abhängen. Wir schreiben daher:

$$H'\sqrt{\frac{c^2-q^2}{c^2-q'^2}}=H+f\left(\frac{c^2-q^2}{c^2-q'^2}\right)$$

und bestimmen den allgemeinsten Ausdruck der Funktion f.

Zunächst haben wir:

$$(25)\quad \frac{H'}{\sqrt{c^2-q'^2}}-\frac{H}{\sqrt{c^2-q^2}}=\frac{1}{\sqrt{c^2-q^2}}\cdot f\left(\frac{c^2-q^2}{c^2-q'^2}\right).$$

Da die Funktion H nur von q, V und T abhängt, und da V' und T' mit V und T nur durch die Beziehungen (17 verbunden sind, so ist die rechte Gleichungsseite, ebenso wie die linke, von der Form:[1])

$$\frac{1}{\sqrt{c^2-q^2}}\cdot f\left(\frac{c^2-q^2}{c^2-q'^2}\right)=Q'-Q,$$

1) Man sieht dies am leichtesten ein, wenn man einen beliebigen Wert q'' nimmt und die drei Ausdrücke

$$\frac{H'}{\sqrt{c^2-q'^2}}-\frac{H}{\sqrt{c^2-q^2}},\quad \frac{H''}{\sqrt{c^2-q''^2}}-\frac{H'}{\sqrt{c^2-q'^2}}$$

und

$$\frac{H}{\sqrt{c^2-q^2}}-\frac{H''}{\sqrt{c^2-q''^2}}$$

addiert.

wobei Q allein von q abhängt. Daraus folgt notwendig:

$$\frac{1}{\sqrt{c^2-q^2}}\,f\left(\frac{c^2-q^2}{c^2-q'^2}\right)=\frac{C}{\sqrt{c^2-q'^2}}-\frac{C}{\sqrt{c^2-q^2}},$$

wenn C eine absolute Konstante bedeutet.

Dies in (25) substituiert ergibt als gesuchte Beziehung zwischen H' und H:

$$\frac{H'-C}{\sqrt{c^2-q'^2}}=\frac{H-C}{\sqrt{c^2-q^2}}.$$

Da nun die Funktion $H-C$ genau den nämlichen Differentialgleichungen (6) und (7) genügt wie die Funktion H, so können wir uns ohne weiteres in alle vorhergehenden Gleichungen statt H die Funktion $C-H$ gesetzt denken, und wollen fortan den letzteren Ausdruck einfach mit H bezeichnen. Dann ergibt sich:

$$\frac{H'}{\sqrt{c^2-q'^2}}=\frac{H}{\sqrt{c^2-q^2}}. \tag{26}$$

Mit anderen Worten: Wenn die Konstante $C=0$ gesetzt wird, so bedeutet das keinerlei physikalische Einschränkung, sondern nur eine zweckmäßige Ergänzung der Definition des kinetischen Potentials, welche durch die Differentialgleichungen (6) und (7), wie schon dort hervorgehoben wurde, noch nicht vollkommen eindeutig festgelegt wird.

§ 10.

Nachdem nun die allgemeine Beziehung zwischen H' und H gefunden ist, ergibt sich direkt aus den Differentialgleichungen des Prinzips der kleinsten Wirkung der Zusammenhang der Werte, welche irgend eine physikalische Größe für die beiden von uns benutzten Bezugsysteme besitzt. Betrachten wir zunächst die *Bewegungsgröße*, deren Komponenten im gestrichenen System sind:

$$\mathfrak{G}'_{x'}=\frac{\partial H'}{\partial \dot{x}'},\quad \mathfrak{G}'_{y'}=\frac{\partial H'}{\partial \dot{y}'},\quad \mathfrak{G}'_{z'}=\frac{\partial H'}{\partial \dot{z}'}. \tag{27}$$

Während sich der Zusammenhang der y- und z-Komponenten der Bewegungsgröße direkt aus der Vergleichung mit (8) und (13) als

$$\mathfrak{G}'_{y'}=\mathfrak{G}_y,\quad \mathfrak{G}'_{z'}=\mathfrak{G}_z \tag{28}$$

ergibt, ist der zwischen den x-Komponenten $\mathfrak{G}'_{x'}$ und $\mathfrak{G}_x$ wesentlich verwickelterer Natur.

Zunächst erhalten wir hierfür nach (27) in leicht verständlicher Bezeichnung:

$$\mathfrak{G}'_{x'} = \frac{\partial H'}{\partial \dot{x}}\frac{\partial \dot{x}}{\partial \dot{x}'} + \frac{\partial H'}{\partial \dot{y}}\frac{\partial \dot{y}}{\partial \dot{x}'} + \frac{\partial H'}{\partial \dot{z}}\frac{\partial \dot{z}}{\partial \dot{x}'} + \frac{\partial H'}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial \dot{x}'} + \frac{\partial H'}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial \dot{x}'},$$

Dabei ist nach (26), (14) und (13):

$$\frac{\partial H'}{\partial \dot{x}} = \frac{\partial}{\partial \dot{x}}\left(H\sqrt{\frac{c^2-q'^2}{c^2-q^2}}\right) = \frac{c\sqrt{c^2-v^2}}{c^2-v\dot{x}}\frac{\partial H}{\partial \dot{x}} + \frac{vc\sqrt{c^2-v^2}}{(c^2-v\dot{x})^2}H,$$

$$\frac{\partial H'}{\partial \dot{y}} = \frac{c\sqrt{c^2-v^2}}{c^2-v\dot{x}}\frac{\partial H}{\partial \dot{y}}, \quad \frac{\partial H'}{\partial \dot{z}} = \frac{c\sqrt{c^2-v^2}}{c^2-v\dot{x}}\frac{\partial H}{\partial \dot{z}},$$

$$\frac{\partial H'}{\partial V} = \frac{c\sqrt{c^2-v^2}}{c^2-v\dot{x}}\frac{\partial H}{\partial V}, \quad \frac{\partial H'}{\partial T} = \frac{c\sqrt{c^2-v^2}}{c^2-v\dot{x}}\frac{\partial H}{\partial T},$$

$$\frac{\partial \dot{x}}{\partial \dot{x}'} = \frac{(c^2-v\dot{x})^2}{c^2(c^2-v^2)}, \quad \frac{\partial \dot{y}}{\partial \dot{x}'} = -\frac{v\dot{y}(c^2-v\dot{x})}{c^2(c^2-v^2)}, \quad \frac{\partial \dot{z}}{\partial \dot{x}'} = -\frac{v\dot{z}(c-v\dot{x})}{c^2(c^2-v^2)},$$

$$\frac{\partial V}{\partial \dot{x}'} = -\frac{v(c^2-v\dot{x})}{c^2(c^2-v^2)}V, \quad \frac{\partial T}{\partial \dot{x}'} = -\frac{v(c^2-v\dot{x})}{c^2(c^2-v^2)}T.$$

Dies ergibt durch Substitution mit Rücksicht auf (8) und (7):

$$\mathfrak{G}'_{x'} = \frac{1}{c\sqrt{c^2-v^2}}\{(c^2-v\dot{x})\mathfrak{G}_x + vH - v\dot{y}\mathfrak{G}_y - v\dot{z}\mathfrak{G}_z - vpV - vTS\},$$

oder mit Einführung der Energie E aus (10):

$$\text{(29)} \qquad \mathfrak{G}'_{x'} = \frac{c}{\sqrt{c^2-v^2}}\left(\mathfrak{G}_x - \frac{v(E+pV)}{c^2}\right).$$

Wenn man statt der Energie E die Gibbssche „Wärmefunktion bei konstantem Druck" R einführt:

$$\text{(30)} \qquad R = E + pV,$$

deren Änderung bei isobaren Prozessen die zugeführte Wärme angibt, so lautet die letzte Beziehung einfacher:

$$\text{(31)} \qquad \mathfrak{G}'_{x'} = \frac{c}{\sqrt{c^2-v^2}}\left(\mathfrak{G}_x - \frac{v}{c^2}R\right).$$

§ 11.

Differentiiert man die Gleichung (29) nach der Zeit t:

$$\frac{d\mathfrak{G}'_{x'}}{dt} = \frac{d\mathfrak{G}'_{x'}}{dt'}\cdot\frac{dt'}{dt} = \frac{c}{\sqrt{c^2-v^2}}\left\{\frac{d\mathfrak{G}_x}{dt} - \frac{v}{c^2}\left(\frac{dE}{dt} + p\frac{dV}{dt} + V\frac{dp}{dt}\right)\right\},$$

so folgt daraus mit Berücksichtigung von (27), (20), (14) und (11)

die Beziehung zwischen den x-Komponenten der *Kraft* $\mathfrak{F}$, nämlich:

$$\mathfrak{F}'_{x'} = \mathfrak{F}_x - \frac{v}{c^2 - v\dot{x}}(\mathfrak{F}_y \dot{y} + \mathfrak{F}_z \dot{z} + V\dot{p} + T\dot{S}). \tag{32}$$

Vergleicht man diese Beziehung mit der oben gefundenen (21), so ergibt sich, daß jene keine allgemeine Bedeutung besitzt, sondern nur dann immer gilt, wenn $\dot{p} = 0$ und $\dot{S} = 0$, d. h. wenn der Prozeß isobar und adiabatisch verläuft. In der Tat ist diese Eigenschaft charakteristisch für den damals betrachteten Vorgang: der Bewegung eines elektrisch geladenen, diathermanen festen Körpers in einem evakuierten elektromagnetischen Felde.

Endlich mögen hier noch Platz finden die allgemeinen Beziehungen zwischen den Werten, welche die Energie des Körpers sowie die geleistete äußere Arbeit und die zugeführte Wärme für beide Bezugsysteme besitzt.

Für die *Energie* E' haben wir nach (10):

$$E' = \dot{x}'\mathfrak{G}'_{x'} + \dot{y}'\mathfrak{G}'_{y'} + \dot{z}'\mathfrak{G}'_{z'} + T'S' - H',$$

folglich durch Substitution der bereits abgeleiteten Beziehungen:

$$E' = \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}}\left\{E - v\,\mathfrak{G}_x - \frac{v(\dot{x} - v)}{c^2 - v\dot{x}}\,p\,V\right\}. \tag{33}$$

Für die in (30) definierte *Wärmefunktion* R gilt im gestrichenen Bezugsystem die einfache Beziehung:

$$R' = \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}}(R - v\,\mathfrak{G}_x). \tag{34}$$

Die bei einer unendlich kleinen reversiblen Zustandsänderung des Körpers von außen geleistete *Translationsarbeit* ist für das gestrichene Bezugsystem:

$$\begin{cases} \mathfrak{F}'_{x'}\,dx' + \mathfrak{F}'_{y'}\,dy' + \mathfrak{F}'_{z'}\,dz' = \dfrac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}}\Big\{\mathfrak{F}_x\,dx + \mathfrak{F}_y\,dy + \mathfrak{F}_z\,dz \\ \qquad - v\,dt\left(\mathfrak{F}_x + \dfrac{\dot{x} - v}{c^2 - v\dot{x}}(V\dot{p} + T\dot{S})\right)\Big\}. \end{cases} \tag{35}$$

Ferner die *Kompressionsarbeit*:

$$-p'\,dV' = -\frac{c\sqrt{c^2 - v^2}}{c^2 - v\dot{x}}\,p\,dV - \frac{v\,c\sqrt{c^2 - v^2}}{(c^2 - v\dot{x})^2}\,p\,V\,d\dot{x}, \tag{36}$$

endlich die *zugeführte Wärme*:

$$T'\,dS' = \frac{c\sqrt{c^2 - v^2}}{c^2 - v\dot{x}}\,T\,dS. \tag{37}$$

§ 12.

Die im vorigen abgeleiteten Beziehungen zwischen den gestrichenen und den ungestrichenen Größen lassen sich zum Teil einfacher darstellen, wenn man diejenigen Ausdrücke aufsucht, welche für die Transformation von einem Bezugsystem auf das andere invariant sind. Solche Invarianten sind

$$y,\ z,\ p,\ S,\ \mathfrak{G}_y,\ \mathfrak{G}_z,\ \frac{H}{\sqrt{c^2-q^2}},\ G\frac{\sqrt{c^2-q^2}}{q},\ \text{usw.},$$

ferner die Differentialausdrücke

$$\sqrt{c^2-q^2}\,dt,\quad H\,dt,\quad V\,dt,\quad T\,dt,\quad \mathfrak{J}_y\,dt,\quad \mathfrak{J}_z\,dt,\quad E\,dt-\mathfrak{G}_x\,dx,$$
$$R\,dt-\mathfrak{G}_x\,dx,\ \text{usw.}$$

Alle diese Größen ändern ihren Wert nicht, wenn man sie durch die entsprechenden gestrichenen Größen ersetzt.

Daraus folgt auch, daß das für das Prinzip der kleinsten Wirkung charakteristische, von einem bestimmten Anfangszustand 1 bis zu einem bestimmten Endzustand 2 genommene Zeitintegral:

$$W=\int_1^2 H\,dt,$$

welches man als die dem betreffenden Vorgang entsprechende „Wirkungsgröße" bezeichnen kann, für das gestrichene Bezugsystem den nämlichen Wert besitzt wie für das ungestrichene. Nimmt man hinzu den Satz, daß für die Wirkungsgröße ein ganz bestimmtes Elementarquantum[1]) existiert:

$$h = 6{,}55\,.\,10^{-27}\ \text{Erg sec},$$

so kann man auch sagen: Einer jeden Veränderung in der Natur entspricht eine bestimmte, von der Wahl des Bezugsystems unabhängige Anzahl von Wirkungselementen. Es versteht sich, daß durch diesen Satz die Bedeutung des Prinzipes der kleinsten Wirkung nach einer neuen Seite hin erweitert wird. Doch soll an dieser Stelle auf diese und verwandte Fragen nicht näher eingegangen werden.

---

1) M. Planck, Vorlesungen über Wärmestrahlung (Leipzig, J. A. Barth) p. 162. 1906.

Dritter Abschnitt.

Anwendungen.

§ 13.

Die wichtigste Folgerung aus den allgemeinen, im vorigen Abschnitt aufgestellten Beziehungen betrifft die Abhängigkeit des physikalischen Zustandes eines Körpers von seiner Geschwindigkeit. Es läßt sich nämlich ganz allgemein zeigen, daß das kinetische Potential H und somit auch *alle Zustandsgrößen sich unmittelbar als Funktionen der Geschwindigkeit, des Volumens und der Temperatur angeben lassen, sobald sie für die Geschwindigkeit Null als Funktionen des Volumens und der Temperatur bekannt sind.*

Wir wollen zu diesem Zwecke mit H_0, p_0, S_0, E_0 ... diejenigen Funktionen der beiden Variabeln V und T bezeichnen, in welche die Funktionen H, p, S, E, ... der drei Variabeln q, V, T übergehen, wenn man in ihnen $q = 0$ setzt. Ferner wollen wir mit H_0', p_0', S_0', E_0' ... diejenigen Funktionen der drei Variabeln q, V, T bezeichnen, in welche die Funktionen H_0, p_0, S_0, E_0, ... der beiden Variabeln V und T übergehen, wenn man in ihnen statt V

$$V' = \frac{c}{\sqrt{c^2 - q^2}} V$$

und statt T

$$T' = \frac{c}{\sqrt{c^2 - q^2}} T$$

einsetzt.

Nun gehen wir von der Beziehung (26) aus und setzen darin $q' = 0$. Dann folgt mit Rücksicht auf (17) in der soeben eingeführten Bezeichnung:

$$H = \frac{\sqrt{c^2 - q^2}}{c} H_0', \tag{38}$$

und hierdurch ist H als Funktion der drei Variabeln q, V und T dargestellt, falls H_0 als Funktion der beiden Variabeln V und T bekannt ist. Durch H sind dann nach (6) und (7) alle anderen physikalischen Zustandsgrößen bestimmt. So erhält man zunächst für den Druck:

$$p = p_0'. \tag{39}$$

Ist also der Druck des ruhenden Körpers durch die gewöhnliche Zustandsgleichung als Funktion von Volumen und Temperatur bekannt, so folgt daraus unmittelbar die Zustandsgleichung des bewegten Körpers. Ebenso ist die Entropie:

$$S = S_0'. \tag{40}$$

Ferner sind die Komponenten der Bewegungsgröße:

$$\mathfrak{G}_x = G\frac{\dot{x}}{q}, \quad \mathfrak{G}_y = G\frac{\dot{y}}{q}, \quad \mathfrak{G}_z = G\frac{\dot{z}}{q},$$

wobei G, die resultierende Bewegungsgröße, nach (38):

$$G = \frac{\partial H}{\partial q} = -\frac{q}{c\sqrt{c^2-q^2}}H_0'$$
$$+\frac{\sqrt{c^2-q^2}}{c}\left\{\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_0'\frac{c\,q\,V}{(c^2-q^2)^{3/2}}+\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_0'\frac{c\,q\,T}{(c^2-q^2)^{3/2}}\right\},$$

$$G = \frac{q}{c^2-q^2}Vp_0'+\frac{q}{c^2-q^2}TS_0'-\frac{q}{c\sqrt{c^2-q^2}}H_0'. \tag{41}$$

Ferner ist die Energie nach (10):

$$E = \frac{q^2}{c^2-q^2}Vp_0'+\frac{c^2}{c^2-q^2}TS_0'-\frac{c}{\sqrt{c^2-q^2}}H_0'. \tag{42}$$

Bedenkt man, daß $E_0 = TS_0 - H_0$ und

$$E_0' = \frac{cT}{\sqrt{c^2-q^2}}S_0' - H_0',$$

so kann man auch schreiben:

$$E = \frac{c}{\sqrt{c^2-q^2}}E_0'+\frac{q^2}{c^2-q^2}Vp_0'. \tag{43}$$

Endlich ist die Wärmefunktion R nach (30):

$$R = \frac{c^2}{c^2-q^2}Vp_0'+\frac{c^2}{c^2-q^2}TS_0'-\frac{c}{\sqrt{c^2-q^2}}H_0' \tag{44}$$

oder, da:

$$R_0' = \frac{cV}{\sqrt{c^2-q^2}}p_0'+\frac{cT}{\sqrt{c^2-q^2}}S_0'-H_0',$$

$$R = \frac{c}{\sqrt{c^2-q^2}}R_0'. \tag{45}$$

Mit Einführung der Wärmefunktion R schreibt sich die Bewegungsgröße G nach (41) einfacher:

$$G = \frac{q}{c^2}R = \frac{q}{c\sqrt{c^2-q^2}}R_0'. \tag{46}$$

§ 14.

Die besonderen Beziehungen, welche in den vorstehenden Gleichungen enthalten sind, lassen sich alle zusammenfassen in eine einzige Differentialgleichung, welche für die Funktion H der drei Variabeln q, V, T ganz allgemein gilt. Setzt man nämlich in die Gleichung (46) für G den Ausdruck $\partial H / \partial q$, und für R den Wert $E + p V$, so ergibt sich mit Rücksicht auf (10) die Gleichung:

$$T \frac{\partial H}{\partial T} + V \frac{\partial H}{\partial V} - \frac{c^2 - q^2}{q} \frac{\partial H}{\partial q} - H = 0 . \tag{47}$$

Diese Differentialgleichung stellt den allgemeinen Ausdruck für die Anwendung des Relativitätsprinzips auf das kinetische Potential dar. Ihr allgemeines Integral ist durch (38) ausgedrückt, wovon man sich auch leicht direkt überzeugen kann. Danach ist das kinetische Potential H eine homogene Funktion ersten Grades der drei Variabeln T, V und $\sqrt{c^2 - q^2}$.

§ 15.

Machen wir nun zunächst eine spezielle Anwendung auf die schwarze Hohlraumstrahlung. Alle Bewegungsgesetze einer Hohlraumstrahlung ergeben sich hiernach direkt aus den bekannten einfachen thermodynamischen Formeln für eine ruhende Hohlraumstrahlung. Für eine solche ist nämlich nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz:

$$E_0 = a T^4 V .$$

Ferner ist der Maxwellsche Strahlungsdruck:

$$p_0 = \frac{1}{3} a T^4 ,$$

und die Entropie ruhender Strahlung:

$$S_0 = \int \frac{d E_0 + p_0 d V}{T} = \frac{4}{3} a T^3 V .$$

Aus diesen für $q = 0$ gültigen Werten folgen definitionsgemäß (§ 13) die Ausdrücke:

$$E_0' = \frac{a c^5 T^4 V}{(c^2 - q^2)^{5/2}} , \quad p_0' = \frac{a c^4 T^4}{3 (c^2 - q^2)^2} , \quad S_0' = \frac{4 a c^4 T^3 V}{3 (c^2 - q^2)^2} ,$$

und mit deren Hilfe nach (39), (40), (43) und (46) die für eine beliebige Geschwindigkeit q gültigen Werte:

$$p = \frac{a c^4 T^4}{3(c^2 - q^2)^2}, \qquad S = \frac{4 a c^4 T^3 V}{3(c^2 - q^2)^2},$$

$$E = \frac{a c^4 (3 c^2 + q^2)}{3 (c^2 - q^2)^3} T^4 V, \quad G = \frac{q}{c^2} (E + p V) = \frac{4 a c^4 q}{3(c^2 - q^2)^3} T^4 V$$

in Übereinstimmung mit den Gleichungen des § 1.

§ 16.

Durch die Bewegungsgröße G eines Körpers ist auch dessen *träge Masse* bestimmt. Diese Größe, welche in der reinen Mechanik eine so fundamentale Rolle spielt, sinkt in der allgemeinen Dynamik zu einem sekundären Begriff herab. Denn sobald die Bewegungsgröße nicht mehr proportional der Geschwindigkeit ist, ist die Masse eines Körpers nicht mehr konstant; außerdem gelangt man zu einer ganz verschiedenen Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit, je nachdem man die Bewegungsgröße G durch die Geschwindigkeit q dividiert oder nach der Geschwindigkeit q differenziert, wobei dann noch besonders anzugeben ist, in welcher Weise die Differentiation erfolgt: ob isotherm, ob adiabatisch usw. Wiederum ein anderer Wert für die Masse ergibt sich im allgemeinen, wenn man von der Energie E ausgeht und diese nach $q^2/2$ differenziert. Wie man diese verschiedenen Ausdrücke benennt, ist natürlich Definitionssache.

Wir wollen hier unter „Masse" M eines Körpers diejenige von der Geschwindigkeit des Körpers unabhängige Größe verstehen, welche man erhält, wenn man die Bewegungsgröße G durch die Geschwindigkeit q dividiert und in diesem Quotienten $q = 0$ setzt, also in unserer Bezeichnungsweise nach (46):

$$M = \left(\frac{G}{q}\right)_0 = \frac{R_0}{c^2} = \frac{E_0 + p V_0}{c^2}. \tag{48}$$

Diese Größe hängt im allgemeinen noch von der Temperatur T und dem Volumen V des Körpers ab.

Setzt man in dem Ausdruck G/q die Geschwindigkeit q nicht gleich Null, so nennen wir den Quotienten, wie üblich[1]),

---

1) M. Abraham, Theorie der Elektrizität, II. p. 186.

die „transversale“ Masse des Körpers, während dagegen der Differentialquotient dG/dq die „longitudinale“ Masse vorstellt. Bei der longitudinalen Masse hat man jedoch die „isotherm-isochore“ Masse zu unterscheiden von der „adiabatisch-isobaren“ Masse usw.; denn der Differentialquotient hat nur dann einen bestimmten Wert, wenn der Weg der Differentiation angegeben wird. Für die spezielle Geschwindigkeit $q = 0$ gehen transversale und longitudinale Masse aller Arten ineinander, d. h. in (48) über.

Die Masse einer ruhenden Hohlraumstrahlung ist daher nach (5):

$$\frac{4\,a\,T^4\,V}{3\,c^2},$$

die transversale Masse einer bewegten Hohlraumstrahlung:

$$\frac{G}{q} = \frac{4\,a\,c^4\,T^4\,V}{3\,(c^2 - q^2)^3},$$

die longitudinale isotherm-isochore Masse derselben[1]):

$$\frac{\partial G}{\partial q} = \frac{4\,a\,c^4\,(c^2 + 5\,q^2)}{3\,(c^2 - q^2)^4}\,T^4\,V,$$

die longitudinale adiabatisch-isochore Masse[1]):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial q}\right)_{S,\,V} = \frac{4\,a\,c^4\,(3\,c^2 - q^2)}{9\,(c^2 - q^2)^4}\,T^4\,V,$$

die longitudinale adiabatisch-isobare Masse dagegen:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial q}\right)_{S,\,p} = \frac{4\,a\,c^6\,T^4\,V}{3\,(c^2 - q^2)^4}.$$

§ 17.

Auffallend ist an der Beziehung (48) vor allem der enge Zusammenhang der Masse eines Körpers mit der Wärmefunktion R_0. Da die Masse M leicht in Gramm zu messen ist, so läßt sich danach die Größe von R_0 unmittelbar im absoluten C.G.S.-System angeben. Doch kann dieser Wert nicht direkt auf thermodynamischem Wege geprüft werden; denn die reine Thermodynamik läßt in dem Ausdruck der Wärmefunktion, wie auch in dem der Energie, eine additive

1) Vgl. K. von Mosengeil, l. c. § 9. Dort ist die Masse nicht, wie hier, durch die Bewegungsgröße, sondern durch die Energie definiert.

Konstante unbestimmt. In dieser Hinsicht kommt also die Beziehung (48) im wesentlichen auf eine Ergänzung der thermodynamischen Definition der Energie hinaus.

Dagegen eröffnet sich eine Aussicht zur experimentellen Prüfung der Theorie durch die Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Wärmefunktion R_0 mit der Temperatur und dem Volumen sowie der chemischen Beschaffenheit. Denn nach der Gleichung (48) wird durch jede Wärmeaufnahme bzw. -abgabe die träge Masse eines Körpers verändert, und zwar ist die Zunahme der Masse immer gleich der Wärmemenge, welche bei einer isobaren Veränderung des Körpers von außen aufgenommen wird, dividiert durch das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.[1]) Dabei ist besonders bemerkenswert, daß dieser Satz nicht nur für reversible Prozesse, sondern ganz allgemein auch für jede irreversible Zustandsänderung gilt; denn die Beziehung zwischen der Wärmefunktion R und der von außen zugeleiteten Wärme gründet sich direkt auf den ersten Hauptsatz der Wärmetheorie. Infolge der Größenordnung von c^2 ist freilich die durch einfache Erwärmung oder Abkühlung eines Körpers bedingte Massenänderung desselben so minimal, daß sie sich der direkten Messung wohl für immer entziehen wird. Ein stärkerer Einfluß wäre schon von der Heranziehung chemischer Wärmetönungen zu erwarten, obwohl auch hier der Effekt kaum meßbar sein dürfte.

Berechnen wir z. B. die Abnahme der Masse von $1\,^1/_2$ Mol Knallgas ($H_2 + {}^1/_2 O_2 = 18$ g), welches bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur zu 1 Mol flüssigem Wasser kondensiert wird. Hierfür ist die Wärmeentwickelung im C.G.S.-Maßsystem:

$$r = 68400 . 419 . 10^5 = 2{,}87 . 10^{12},$$

1) Wesentlich dieselbe Folgerung hat schon A. Einstein (Ann. d. Phys. 18. p. 639. 1905) aus der Anwendung des Relativitätsprinzips auf einen speziellen Strahlungsvorgang gezogen, allerdings unter der nur in erster Annäherung zulässigen Voraussetzung, daß die gesamte Energie eines bewegten Körpers sich additiv zusammensetzt aus seiner kinetischen Energie und aus seiner Energie für ein in ihm ruhendes Bezugsystem. Dort findet sich auch ein Hinweis auf eine mögliche Prüfung der Theorie durch Beobachtungen an Radiumsalzen.

folglich die Abnahme der Masse:

$$\frac{r}{c^2}\,g = 3{,}2\,.\,10^{-6}\ \mathrm{mg}\,,$$

eine immer noch verschwindend kleine Größe.

§ 18.

Nach der hier entwickelten Theorie hat man sich also im Innern eines jeden Körpers einen Energievorrat vorzustellen, dessen Betrag so kolossal ist, daß die von uns für gewöhnlich beobachteten Erwärmungs- und Abkühlungsvorgänge, ja sogar ziemlich tief eingreifende, mit beträchtlichen Wärmetönungen verbundene chemische Umwandlungen, ihn nur um einen unmerklichen Bruchteil verändern. Das gilt bis herab zu den tiefsten erreichbaren Temperaturen; denn sowohl die spezifische Wärme eines Körpers wie auch die Reaktionswärmen chemischer Prozesse behalten bis dicht an den absoluten Nullpunkt heran ihre Größenordnung bei. Läßt man also die Temperatur eines ruhenden Körpers (bei konstantem äußeren Druck) unbegrenzt abnehmen, so konvergiert seine innere Energie nicht etwa gegen Null, was übrigens auch schon deshalb ausgeschlossen ist, weil die Reaktionswärme zweier chemisch aufeinander wirkender Körper auch bei den tiefsten Temperaturen endlich bleibt, sondern sie behält im Gegenteil bis auf verhältnismäßig ganz unwesentliche Glieder den nämlichen Wert wie für beliebige endliche Temperaturen. Diesen Energievorrat, der dem Körper bei Null Grad absolut verbleibt, und demgegenüber alle in den gewöhnlichen physikalischen und chemischen Prozessen vorkommenden Wärmetönungen minimal sind, wollen wir hier als die „latente Energie" des Körpers bezeichnen. Die latente Energie ist von der Temperatur und von den Bewegungen der chemischen Atome ganz unabhängig[1]), ihr Sitz ist also innerhalb der chemischen Atome zu suchen; ihrer Art nach könnte sie potentieller, aber ebensowohl auch kinetischer Natur sein. Denn es hindert nichts, anzunehmen, und wäre sogar, namentlich vom elektrodynamischen Standpunkt aus betrachtet, sehr wohl verständlich, daß innerhalb der chemischen

---

1) Vgl. hierzu z. B. die Betrachtungen von E. Bose, Physik. Zeitschr. 5. p. 356 u. 731. 1904.

Atome gewisse stationäre Bewegungsvorgänge von der Art stehender Schwingungen stattfinden, die mit keiner oder nur mit unmerklicher Ausstrahlung verbunden sind. Die Energie dieser Schwingungen, welche sehr bedeutend sein kann, würde sich dann, solange die Atome unverändert bleiben, auf keine andere Weise verraten als durch die Trägheit, welche sie einer translatorischen Beschleunigung des schwingenden Systems entgegensetzt, und durch die offenbar damit in engem Zusammenhang stehende Gravitationswirkung. Zur weiteren Ausbildung dieser Vorstellungen reichen freilich die aus der kinetischen Gastheorie hergebrachten Anschauungen, welche die träge Masse als etwas primär Gegebenes und die chemischen Atome als starre Körper oder als einfache materielle Punkte voraussetzen, nicht mehr aus; namentlich müßte auch das Boltzmannsche Gesetz der gleichmäßigen Energieverteilung im statistischen Gleichgewicht hier seine Bedeutung verlieren. Aber daß auf dem Gebiet der intraatomistischen Vorgänge die einfachen Hypothesen der kinetischen Gastheorie tiefgreifender Ergänzungen bedürfen, wird ja schon durch den Anblick des Quecksilberspektrums nahegelegt und ist wohl allseitig anerkannt.

Wenn nach dem Gesagten die Existenz und die Größe der latenten Energie in der Regel nur indirekt aus theoretischen Überlegungen erschlossen werden kann, so gibt es doch eine bestimmte Bedingung, unter der sie direkt thermodynamisch in Wirksamkeit tritt: das ist der Eintritt einer Veränderung oder Zertrümmerung der chemischen Atome; denn in diesem Falle muß nach dem Energieprinzip latente Energie frei werden. So gering die Aussicht auf die Realisierung eines derartigen radikalen Vorganges noch vor einem Dezennium erscheinen mochte, so ist sie doch jetzt durch die Entdeckung der radioaktiven Elemente und deren Umwandlungen in unmittelbare Nähe gerückt, und in der Tat liefert die Beobachtung der starken fortdauernden Wärmeentwickelung radioaktiver Stoffe geradezu eine direkte Stütze für die Annahme, daß die Quelle jener Wärmeentwickelung eben nichts anderes ist als die latente Energie der Atome. Mit einer großen latenten Energie ist nach der Beziehung (48) auch eine große Masse verbunden. Damit steht gut in Übereinstimmung der Umstand, daß die radioaktiven Elemente ein besonders hohes Atomgewicht be-

sitzen und auch, daß ihre Verbindungen zu den spezifisch schwersten gehören.

Nach J. Precht[1]) entwickelt 1 g Atom Radium, wenn es von einer hinreichend dicken Bleischicht umgeben ist, pro Stunde 134,4 . 225 = 30240 g cal. Dies ergibt nach (48) für die Stunde eine Verminderung der Masse um

$$\frac{30240 \,.\, 419 \,.\, 10^5}{9 \,.\, 10^{20}} \text{ g} = 1{,}41 \,.\, 10^{-6} \text{ mg}$$

oder in einem Jahre eine Verminderung der Masse um 0,012 mg. Dieser Betrag ist allerdings, besonders mit Rücksicht auf das hohe Atomgewicht des Radiums, immer noch so winzig, daß er wohl zunächst außer dem Bereich der möglichen Erfahrung liegt.

Übrigens könnte es von vornherein zweifelhaft erscheinen, ob für eine solche Messung die Wage das richtige Instrument ist. Denn die Beziehung (48) gilt nicht für die ponderable, sondern für die träge Masse, und es ist schon in der Einleitung hervorgehoben worden, daß diese beiden Größen keineswegs identisch sind, wenigstens dann nicht, wenn man einer Hohlraumstrahlung im Vakuum, welche doch sicher Trägheit besitzt, keine Gravitationswirkung zuschreibt. Indessen sind nach allen unseren Erfahrungen Trägheit und Gravitation in jeder Beziehung, für die verschiedenartigsten Stoffe, von den leichtesten bis zu den schwersten, so eng miteinander verbunden, daß man wohl ohne Bedenken den Ursprung dieser beiden Wirkungen an der nämlichen Stelle suchen darf, nämlich in der latenten Energie der chemischen Atome. Nimmt man die Gravitation als direkt proportional der latenten Energie an, so wäre die von der Temperatur abhängige träge Masse ein wenig, aber nur äußerst wenig größer als die von der Temperatur ganz unabhängige ponderable Masse. In jedem Falle aber müßte sich eine merkliche Verminderung der latenten Energie auch in einer merklichen Verminderung der ponderablen Masse äußern. Ob nun ein solcher Einfluß jemals direkt nachweisbar sein wird, muß ja die Zukunft lehren. Hier handelte es sich nur darum, die Konsequenzen zu entwickeln, welche sich aus der Kombination des Relativitätsprinzips mit

1) J. Precht, Ann. d. Phys. 21. p. 599. 1906.

dem Prinzip der kleinsten Wirkung für die Auffassung der Trägheit ergeben.

Vierter Abschnitt.

Einführung neuer unabhängiger Variabeln.

§ 19.

Der im vorigen Abschnitt für das kinetische Potential H gefundene Ausdruck (38) besitzt die nämliche Form wie der von mir in einer früheren Untersuchung[1]) für das kinetische Potential eines einzelnen bewegten materiellen Punktes mit der konstanten Masse M aufgestellte Ausdruck:

$$(49) \qquad - M c^2 \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} + \text{const.}$$

Indessen ist die Übereinstimmung keine vollständige; denn dazu wäre erforderlich, daß $M = - H_0'/c^2$, was nach der Gleichung (48) keineswegs zutrifft. Der Grund dieses scheinbaren Widerspruches liegt darin, daß die als kinetisches Potential bezeichnete Größe H hier etwas anderes bedeutet als dort, wie man am einfachsten aus der Betrachtung der Bewegungsgleichungen (6) erkennt. Diese Gleichungen finden sich in meiner früheren Abhandlung genau in der nämlichen Form wie hier, aber die Differentialquotienten $\partial H / \partial \dot{x}$, $\partial H / \partial \dot{y}$, $\partial H / \partial \dot{z}$ besitzen dort eine andere Bedeutung, weil die Differentiation dort nicht isotherm-isochor, sondern adiabatisch-isobar zu erfolgen hat. Denn der materielle Punkt bewegt sich ohne Zuführung äußerer Wärme unter dem konstanten äußeren Druck Null, also nach § 6 mit veränderlichem Volumen und veränderlicher Temperatur. Um den genannten Unterschied deutlich zu machen, will ich hier die frühere Größe H mit K bezeichnen, so daß die Gleichungen entstehen:

$$(50) \qquad \left(\frac{\partial K}{\partial \dot{x}}\right)_{p,S} = \left(\frac{\partial H}{\partial \dot{x}}\right)_{V,T}, \quad \text{usw.,}$$

wobei nach (49):

$$(51) \qquad K = - M c^2 \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} + \text{const.}$$

Die vollständige Übereinstimmung dieser Beziehungen mit den Formeln des vorigen Abschnittes zeigt sich am deutlichsten,

1) Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 8. p. 140. 1906.

wenn wir in den Gleichungen (6) und (7) des Prinzips der kleinsten Wirkung ganz allgemein die unabhängigen Variabeln V und T durch p und S ersetzen. Dieselben lauten dann:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial K}{\partial \dot{x}}\right)_{p,S} = \mathfrak{F}_x, \text{ usw.,} \tag{52}$$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial p}\right)_S = -V, \quad \left(\frac{\partial K}{\partial S}\right)_p = -T, \tag{53}$$

wobei

$$K = H - pV - TS. \tag{54}$$

Daß diese Beziehungen in der Tat mit (6) und (7) ganz gleichbedeutend sind, erkennt man am einfachsten direkt, indem man den Wert (54) von K in die Gleichungen (52) und (53) substituiert und die Differentiation von H bei den unabhängigen Variabeln p und S ersetzt durch die bei den unabhängigen Variabeln V und T.

Bedenkt man nun, daß nach (10) und (30):

$$K = q\frac{\partial H}{\partial q} - pV - E = qG - R,$$

so folgt durch Substitution in (46):

$$K = -\frac{\sqrt{c^2 - q^2}}{c} R_0'.$$

Um diese Beziehung mit der früher von mir gewonnenen (51) vergleichen zu können, müssen wir uns auf adiabatisch-isobare Vorgänge beschränken; denn nur für solche ist (51) abgeleitet worden. Für einen adiabatisch-isobaren Vorgang ist aber nach § 6

$$V' = \frac{V}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}$$

konstant, und ebenso

$$T' = \frac{T}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}$$

konstant; also ist dann R_0' unabhängig von q. Wir schreiben daher R_0 statt R_0', und erhalten dann nach (48):

$$K = -\frac{\sqrt{c^2 - q^2}}{c} R_0 = -Mc\sqrt{c^2 - q^2}$$

in voller Übereinstimmung mit (51).

(Eingegangen 6. März 1908.)

---

2. *Dünne Flüssigkeitshäute und kleine Flüssigkeitströpfchen;*
von G. Bakker.

§ 1. Die Konfiguration einer ebenen Kapillarschicht in Berührung mit ihrem Dampf ist für eine bestimmte Temperatur völlig bestimmt.

Folgenderweise kann man zeigen, daß bei einer bestimmten Temperatur eine ebene Kapillarschicht in Berührung mit ihrem Dampf eine bestimmte Konfiguration hat. D. h.: es ist gleichgültig ob die Kapillarschicht die freie Oberfläche einer „großen" Flüssigkeitsmasse oder die beiden Seiten eines schwarzen Fleckes in einer dünnen Flüssigkeitshaut begrenzt.

Wir betrachten mit Young den hydrostatischen Druck in einem Punkt einer Flüssigkeit in jeder Richtung als die Differenz zwischen den thermischen Druck Θ (repulsive force von Young) und der Kohäsion (force of cohesion von Young).[1] Für einen Punkt einer ebenen Kapillarschicht in einer Richtung senkrecht auf ihre Oberfläche hat der hydrostatische Druck p_1 denselben Wert als der Dampfdruck.[2]) Wird nun die Kohäsion in der genannten Richtung durch S_1 dargestellt, so hat man also:

$$p_1 = \Theta - S_1 .$$

Betrachtet man weiter (Stefan, Fuchs, Rayleigh, van der Waals) den thermischen Druck Θ als eine Größe, welche unabhängig von der Richtung ist, und welche nur abhängt von der Densität in dem betrachteten Punkt der Kapillarschicht, so ist also S_1 ebenso kraft Gleichung (1) eine Funktion der

1) Th. Young, Phil. Trans. 1805. Das solch eine Auffassung gestattet ist, kann man zeigen durch die Betrachtung eines Säulchens der Flüssigkeit normal auf ihre Oberfläche. Vgl. G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 48. p. 1. 1904.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 20. p. 40. 1906.

Densität, denn p_1 ist eine Konstante für eine bestimmte Temperatur. Vorher fand ich für den Ausdruck für S_1

$$S_1 = a\varrho^2 + \frac{2c_2^2}{1.2}\left\{\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{1}{2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2\right\}$$
$$+ \frac{2c_4}{1.2.3.4}\left\{\varrho\frac{d^4\varrho}{dh^4} - \frac{d\varrho}{dh}\frac{d^3\varrho}{dh^3} + \frac{1}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right\} + \ldots$$

Hierin sind a, c_2, c_4 usw. Konstanten, welche abhängen von der benutzten Potentialfunktion der Attraktionskräfte zwischen den Volumenelementen des betrachteten Agens; ϱ bedeutet die Densität in dem betrachteten Punkt, während dh das Differential nach der Normale auf der Oberfläche der Schicht darstellt. Man könnte nun meinen, daß meine letzte Behauptung im Widerspruch mit diesem Ausdruck für S_1 wäre. Es sei darum bemerkt, daß die Differentialausdrücke in der unendlichen Reihe für S_1 selbst Funktionen von ϱ werden *sobald* p_1 *gegeben ist* und daß ich das Folgende behaupten will:

Man denke sich einerseits eine ebene Kapillarschicht, welche die Grenze einer „großen“ Flüssigkeitsmasse bildet und andererseits verschiedene Kapillarschichten, welche die Grenzen sind sehr dünner Flüssigkeitslamellen bis zu den dünnsten schwarzen Flecken (alles bei einer bestimmten Temperatur). Betrachtet man nun in diesen verschiedenen Kapillarschichten die Punkte, wo die Densität denselben Wert hat (korrespondierende Punkte wollen wir sie nennen), so haben für die verschiedenen Kapillarschichten die korrespondierenden Kohäsionen S_1 ebenfalls denselben Wert. — Die nämliche Eigenschaft, welche für S_1 gefunden ist, kann aber auch für die Kohäsion in einer Richtung *parallel* der Oberfläche der Kapillarschicht bewiesen werden. Wenn n. l. V das Potential der Attraktionskräfte bedeutet und ϱ die Densität in einem Punkt, so ist:

$$d\Theta = -\varrho\, dV$$

und ist S_2 die Kohäsion in einer Richtung *parallel* der Oberfläche der Kapillarschicht, so hat man weiter:

$$\frac{1}{2}V\varrho = -S_2$$ [1]

---

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. **48**. p. 12. 1904.

und hieraus geht hervor, daß auch S_2 in den korrespondierenden Punkten der verschiedenen betrachteten Kapillarschichten denselben Wert haben muß; *denn für die Dampfphase, welche diese Kapillarschichten berühren, haben Θ, ϱ und V denselben Wert.* D. h.: die Integrationskonstanten sind gleichwertig. Kraft der Gleichung

$$p_2 = \Theta - S_2,$$

wo p_2 den hydrostatischen Druck in einer Richtung parallel der Oberfläche der Kapillarschicht bedeutet, gilt die Eigenschaft von S_2 auch für p_2.

In den korrespondierenden Punkten der verschiedenen ebenen Kapillarschichten haben also die Größen:

$$p_1, \; p_2 \text{ und } V$$

denselben Wert, falls nur der Zustand des Dampfes bestimmt ist.

Betrachten wir nun die Kapillarschicht als einen stetigen Übergang zwischen zwei Densitäten, so kann man sie betrachten als eine Reihe von Phasen. Jede Phase ist bestimmt durch ihre Densität und die hydrostatischen Drucke p_1 und p_2. Da nun in den betrachteten Kapillarschichten ϱ, p_1 und p_2 gleichzeitig denselben Wert haben, sind auch korrespondierende Phasen (Phasen gleicher Densität) untereinander gleich, d. h.: *die Kapillarschichten sind kongruent.* Dieses Resultat ist auch mit der folgenden Betrachtung im Einklang. Wählen wir, wie ich zu tun pflegte, für die Potentialfunktion der Attraktionskräfte zwischen den „Flüssigkeits“-Elementen die Potentialfunktion:

$$-f\,\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}, \text{[1]}$$

so ist die Kohäsion S_1 in einer Richtung senkrecht zu der Oberfläche der Kapillarschicht gegeben durch die Formel:

$$S_1 = \frac{V^2}{4a} - \frac{\lambda^2}{4a}\left(\frac{dV}{dh}\right)^2. \text{[2]}$$

Deshalb:

$$p_1 = \Theta - \frac{V^2}{4a} + \frac{\lambda^2}{4a}\left(\frac{dV}{dh}\right)^2.$$

1) Vgl. Ann. d. Phys. **23.** p. 533—536. 1907.
2) Vgl. l. c. p. 543.

Da nun p_1 eine Konstante ist, und Θ und V bestimmt sind sobald die Densität in dem betrachteten Punkt gegeben ist, so gilt diese Eigenschaft auch für $(dV/dh)^2$. Weiter ist:

$$\frac{dV}{dh} = \frac{dV}{d\varrho} \cdot \frac{d\varrho}{dh};$$

$d\varrho/dh$ ist also ebenso in den korrespondierenden Punkten der verschiedenen betrachteten Kapillarschichten bei derselben Temperatur gleichwertig.

Noch könnte man sich eine *ebene* Kapillarschicht denken, welche mit *übersättigtem* Dampf im Gleichgewicht wäre. Ein solcher Zustand wäre aber im Widerspruch mit den Bedingungen des Gleichgewichtes zwischen der Kapillarschicht und den homogenen Phasen (falls die Kapillarschicht *vollständig* ist), welche sie begrenzen. Hierfür ist n. l. die Gleichheit der Werte *sowohl der thermodynamischen Potentialen als die der Drucke* bzw. in den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes notwendig und das einzige Punktepaar der Isotherme, welches diesen Bedingungen genügt, sind die Punkte H und K in der Fig. 3 (vgl. unten) n. l.: die Schnittpunkte der empirischen und der theoretischen Isotherme. Wir haben also Dampf von *gewöhnlicher* Spannung.

Die einzige Möglichkeit wäre also eine *unvollständige* Kapillarschicht in Berührung mit Dampf, welcher *nicht* den *gewöhnlichen* Druck hätte. In meiner Theorie ist aber auch hierfür kein Platz. Denken wir uns n. l. einen schwarzen Fleck, welcher bestehen könnte aus zwei *unvollständigen* Kapillarschichten, welche einander berührten, womit gemeint ist, daß die Kapillarschichten mit den ebenen Flächen größter Densität gegeneinander liegen sollten. Die Ebene teilt nun den schwarzen Fleck in zwei kongruente dünneren Lamellen und schon aus Symmetriegründen muß in den Punkten dieser Ebene die Kraftintensität Null sein. Nun ist in meiner Theorie die Abweichung von dem Gesetz von Pascal dem Quadrat der Intensität des Kräftefeldes proportional. Bedeutet also p_1 den hydrostatischen Druck in einer Richtung senkrecht auf der Oberfläche des schwarzen Fleckes und p_2 den Druck in einer Richtung parallel seiner Oberfläche, so hat man:

$$p_1 = p_2$$

und
$$\mathfrak{p} = \frac{p_1 + p_2}{2} = p_1,$$

$\mathfrak{p}$ ist also der Mittelwert des hydrostatischen Druckes in einem Punkt der Kapillarschicht. Da nun weiter bei jeder *ebenen* Kapillarschicht (vollständig oder unvollständig) der hydrostatische Druck in einer Richtung senkrecht auf ihrer Oberfläche *eine Konstante* sein muß, so wird in der betrachteten Symmetrieebene $\mathfrak{p}$ gleich dem betreffenden Dampfdruck. Leicht überzeugt man sich, daß die Kurve, welche $\mathfrak{p}$ in ihrer Abhängigkeit zu $1/\varrho$ darstellt, wieder die Form der Kurve $C_4 B_4 A_4$ in der Fig. 3 hat, wenn der Zustand des Dampfes durch die Koordinaten des Punktes C_4 gegeben ist. Denn auf ganz dieselbe Weise als bei der gekrümmten Kapillarschicht[1]) erhalten wir wieder:
$$\frac{d\,\mathfrak{p}}{d\,v} = \frac{d\,\theta}{d\,v}\,\frac{\mu_1 - \mu}{2\,a\,\varrho},$$
wo μ_1 der Wert des thermodynamischen Potentials in dem Dampf bedeutet.

Geht man die Ableitung der letzten Gleichung l. c nach, so sieht man leicht ein, daß sie *unabhängig von der Krümmung der Kapillarschicht ist.* D. h.: *Gibt es eine* ebene *Kapillarschicht, welche mit Dampf in Berührung ist, so ist die Abhängigkeit zwischen dem Druck* $\mathfrak{p}$ *und* $1/\varrho$ *wieder dieselbe, wie bei einer* gekrümmten *Kapillarschicht, welche mit* Dampf von derselben Spannung *in Berührung ist.*

Für eine ebene Lamelle, welche aus zwei kongruenten *unvollständigen* Kapillarschichten besteht, die mit den ebenen Flächen größter Densität gegeneinander liegen, wird also die $\mathfrak{p} - v$-Kurve gebildet durch zwei symmetrische Kurven*stücke.* Betrachtet man n. l. das Stück der Kurve $C_4 B_4 A_4$ zwischen dem Punkt C_4 und dem Punkt, dessen Ordinate denselben Wert hat als in dem Punkt C_4, so wird der zweite Teil das Spiegelbild des ersten und man erhält eine Kurve, wie in der Fig. 1.

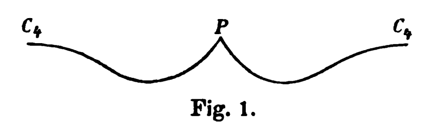


Fig. 1.

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 23. p. 546. 1907.

Auf diese Weise würde man aber in dem Punkt P zwei verschiedene Werte für $d\mathfrak{p}/dv$ *erhalten, was unmöglich ist.* Die Kurve, welche Bezug hat auf die *Hälfte* der Lamelle muß deshalb eine *vollständige* $\mathfrak{p} - v$-Kurve sein. Für eine *willkürliche* Potentialfunktion der Attraktionskräfte ist es aber *nicht* notwendig, daß die Abweichung von dem Gesetz von Pascal dem Quadrat der Kraftintensität proportional ist. Auch können wir in dem allgemeinen Falle die Gleichung:

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dv} = \frac{d\theta}{dv} \cdot \frac{\mu_1 - \mu}{2a\varrho}$$

nicht benutzen, denn diese Gleichung ist abgeleitet unter Anwendung einer speziellen Potentialfunktion[1]) für die Attraktionskräfte. In folgender Weise kommt man aber jetzt zum Ziel. Für eine ebene Kapillarschicht (vollständig oder unvollständig) ist wieder:

$$p_2 = \Theta - S_2$$

und

$$S_2 = -\frac{1}{2} V\varrho \text{ (vgl. oben).}$$

Da nun Θ und V nur von der Densität in dem betrachteten Punkt der Kapillarschicht abhängen, sobald der Zustand des Dampfes gegeben ist, so ist die $p_2 - v$-Kurve wieder bestimmt, wenn nur der Punkt C_4 gegeben ist. Wir erhalten nun leicht mit Hilfe der $p_2 - v$-Kurve dasselbe Resultat als soeben mit Hilfe der $\mathfrak{p} - v$-Kurve und der Schluß des Beweises oben bleibt bestehen, d. h.: *es gibt keine* unvollständigen *Kapillarschichten.* Gewöhnlich nimmt man als „Dicke" der Kapillarschicht eine Strecke an, welche die Hälfte der Minimaldicke eines schwarzen Fleckes ist. Daß dies nicht gestattet ist, folgt aus folgender Überlegung.

Denken wir uns n. l. daß ein schwarzer Fleck bestehen könnte aus zwei Kapillarschichten, welche einander berührten, womit gemeint ist, daß die Kapillarschichten mit den Ebenen größter Densität gegeneinander liegen sollen, so ist es sofort klar, daß das Potential V in einem Punkte einen *anderen* Wert

1) Eine Potentialfunktion, welche jedoch ihrer Eigenschaften gemäß für das betreffende Ziel als angewiesen ist (vgl. Ann. d. Phys. 20. p. 43 u. 44. 1906).

haben würde, wie in dem korrespondierenden Punkt einer Kapillarschicht, welche eine „große“ Flüssigkeitsmasse begrenzt.

Nun haben wir oben gezeigt, daß bei einer bestimmten Temperatur eine ebene Kapillarschicht in Berührung mit ihrem Dampf immer dasselbe Ding ist. Ist also die Kapillarschicht, welche eine „große“ Flüssigkeitsmasse ist, stabil, so muß jede andere labil sein. *Eine Lamelle, wie wir uns einen Augenblick gedacht haben, kann also nicht bestehen.* Die kleinste Dicke einer Flüssigkeitslamelle ist deshalb *größer* als das zweifache einer Kapillarschicht, denn zwischen den zwei Kapillarschichten, welche die Lamelle begrenzen, muß sich immer noch so viel „Flüssigkeit“ befinden, daß die zwei betreffenden Kapillarschichten keinen Einfluß aufeinander ausüben. Der Abstand zwischen den inneren Seiten der zwei Kapillarschichten, welche einen schwarzen Fleck begrenzen, muß also wenigstens den Wert der „Attraktionssphäre“ haben und da dieser von derselben Größenordnung ist als die Dicke der Kapillarschicht, können wir schließen, *daß die Dicke der Kapillarschicht ca. ein Drittel der Minimaldicke einer Lamelle ist.*

§ 2. Dicke der ebenen Kapillarschicht und Spannung in dünnen Flüssigkeitshäuten.

Für die Dicke einer ebenen Kapillarschicht fand ich die Formel:

$$h = \frac{\alpha}{\sqrt{1 - m}} - \beta, \text{ [1]}$$

wo α und β Konstanten darstellen, während nach der van der Waalsschen Schreibart m das Verhältnis zwischen der absoluten Temperatur und der absoluten kritischen Temperatur darstellt.

Für Äther wird die Formel:

$$h = \left\{\frac{6{,}014}{\sqrt{1 - m}} - 4{,}93\right\} \text{Millimikron}.$$

Das gibt bei einer Temperatur von $T = \frac{1}{2} T_\kappa$ oder $m = \frac{1}{2}$:

$$h = 3{,}57 \ \mu\mu.$$

Die Dicke einer ebenen Kapillarschicht von Äther bei einer Temperatur von $-39{,}3^0$ C. wäre also 3,6 $\mu\mu$.

---

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 17. p. 499. 1905.

Wäre Wasser gleichförmig mit Äther, was aber nicht der Fall ist, denn Wasser hat assoziierende Molekeln bis zu 230° (van Laar), so würde man bekanntlich bei übereinstimmenden Temperaturen für das Verhältnis der Dicken ihrer Kapillarschichten, das Verhältnis der Ausdrücke

$$\sqrt[3]{\frac{T_\varkappa}{p_\varkappa}}$$

nehmen können. Man erhält

$$\frac{h_{\text{Äther}}}{h_{\text{Wasser}}} = \frac{236}{151} = \text{rund } 1{,}5 .$$

Man würde also für Wasser bei $T = \frac{1}{2} T_\varkappa$ oder $t = 46°$ C. erhalten:

$$h = \frac{3{,}6}{1{,}5} = 2{,}4 \; \mu\mu .$$

Da es nun nicht wahrscheinlich ist, daß bei niedrigen Temperaturen die *Größenordnung* der betrachteten Größe für Wasser sich durch Bildung von Doppelmolekeln *ganz* und *gar* ändert, so glaube ich, daß meine Formel für h, wenigstens der Größenordnung nach, die Dicke der Kapillarschicht angibt.[1])

Der berechnete Wert ist übrigens in vollkommenstem Einklang mit den Beobachtungen von E. S. Johonnott jun. Dieser Physiker hat durch seine erste Arbeit über dünne Flüssigkeitshäute[2]) gefunden, daß die schwarzen Flecken in dünnen Flüssigkeitslamellen aus verschiedenen Teilen bestehen können. Eine erste Serie von schwarzen Flecken hatte in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von anderen Physikern, u. a. von Reinold und Rücker, eine Dicke zwischen 40 und 12 $\mu\mu$. War die Atmosphäre des Raumes, in welchem die Flüssigkeitshäutchen gebildet werden, nicht genügend gesättigt, so erhielt er eine Schicht von ca. 6 $\mu\mu$. In einer zweiten Arbeit[3]) hat Johonnott seine Untersuchung mit Hilfe eines Interferometer von Michelson fortgesetzt. Um eine Dicke zu erhalten, welche mit befriedigender Genauigkeit gemessen werden könnte, stellte er in einem langen Messing-

---

1) Vgl. G. Bakker, Ann. d. Phys. **17.** p. 500. 1905.
2) E. S. Johonnott jun., Phil. Mag. **47.** p. 501. 1899.
3) l. c. **11.** p. 746—753. 1906.

kasten 221 Seifenwasserhäute her, parallel hintereinander.[1]) Es zeigte sich, daß sowohl die schwarze Haut erster Ordnung, als auch die der zweiten Ordnung keine konstante Dicke hatte. Die Temperatur in dem Messingkasten variierte denn auch

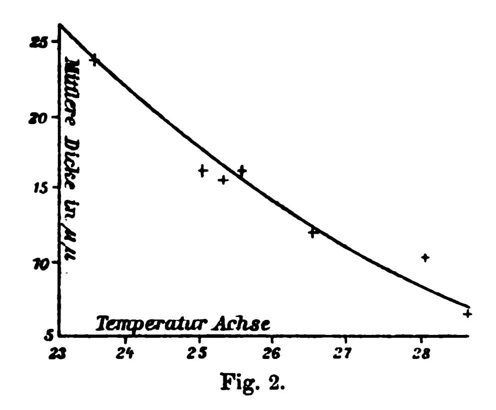


Fig. 2.

z. B. bei der ersten Serie seiner Beobachtungen zwischen 23,5 und 28,7°. Macht man von dieser Serie eine graphische Darstellung für die mittlere Dicke der Lamellen, so erhält man Fig. 2.

Bei genauer Beobachtung mit dem Mikroskop konnte der Verfasser oft fünf verschiedene Stufen der schwarzen Flecken unterscheiden.

Der Minimalwert der Dicke der Flüssigkeitslamellen war ca. 6 $\mu\mu$. Da nun, wie oben bemerkt, ein schwarzer Fleck niemals dünner werden kann als ca. das Dreifache einer Kapillarschicht, findet man also für die Dicke der Kapillarschicht ca. 2 $\mu\mu$ und der oben von mir berechnete Wert ist deshalb mit den aus den Untersuchungen von Johonnott im vollsten Einklang.

Die Tatsache, daß die Kapillarschichten, welche einen schwarzen Flecken begrenzen, einander nicht berühren können (vgl. oben), kann auch folgenderweise ausgedrückt werden: *die metastabilen Phasen der theoretischen Isotherme* von Thomson-van der Waals *können nicht untereinander im Gleichgewicht sein.* Es ist notwendig, daß eine ebene Kapillarschicht *an*

1) Vgl. Beibl. 31. p. 732. 1907.

beiden Seiten durch eine *homogene* Phase begrenzt wird. — Johonnott maß auch die Oberflächenspannung nach der Methode der Kapillarwage und fand, daß sie beim Auftreten sowohl des ersten wie des zweiten schwarzen Flecken keine Änderung erfuhr.

Auch diese letzte Tatsache folgt unmittelbar aus den obigen Betrachtungen. Besteht n. l. die dünnste Lamelle noch immer aus einer Quantität der homogenen flüssigen Phase, begrenzt durch zwei vollständige Kapillarschichten von bestimmter Konfiguration, so ist die Oberflächenspannung in jeder Flüssigkeitshaut immer das zweifache der Laplaceschen Kapillarkonstante. *Bei einer bestimmten Temperatur ist also die Oberflächenspannung unabhängig von der Dicke der Lamelle.*

In dieser Zeitschrift und in der Zeitschr. f. phys. Chem. [1]) habe ich die Bildung der schwarzen Flecken in dünnen Flüssigkeitshäutchen erklären wollen durch die Verschwindung von Phasen, welche *für sich allein labil* sein würden. Aus obigen Betrachtungen folgt aber, daß *die schwarzen Flecken dicker sind als das Zweifache der Kapillarschicht*, und wir können die Bildung der schwarzen Flecken nicht anders deuten als eine Folge örtlicher und momentaner Verminderung der Oberflächenspannung durch stärkere Verdampfung, wodurch die Kapillarschicht ringsum die betreffende Stelle augenblicklich eine Spannung erhält, welche größer ist als in dem betreffenden Punkt. Dadurch wird die betreffende Stelle dünner und zwar einfach hierdurch, daß örtlich ein wenig von der homogenen Phase der Flüssigkeit, welche das Innere des schwarzen Fleckes bildet, weggezogen wird. *Auf diese Weise wird es aber sofort klar, weshalb die Oberflächenspannung dünner Lamellen unabhängig ist von ihrer Dicke. Wir würden die Hypothese von Poynting und Thomson nicht mehr bedürfen.* [2])

§ 3. Oberflächenspannung von kleinen Flüssigkeitströpfchen.

Bekanntlich gehört zu einem Flüssigkeitströpfchen von bestimmter Krümmung ein bestimmter Druck des Dampfes,

---

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. **20.** p. 38. 1906; Zeitschr. f. phys. Chem. **51.** p. 346. 1905.

2) J. H. Poynting u. J. J. Thomson, Properties of Matter p. 166.

welcher das Tröpfchen umhüllt. Auf ähnliche Weise wie oben für eine *ebene* Kapillarschicht bewiesen ist, kann man wieder die Eindeutigkeit der *Konfiguration der Kapillarschicht*, welche das Tröpfchen begrenzt, zeigen. Allein wäre es schwer zu beweisen, daß das Tröpfchen immer eine Quantität der homogenen flüssigen Phase enthalten muß. Bei einer *ebenen* Kapillarschicht könnten wir n. l. *zwei* Fälle miteinander vergleichen. Nämlich den Fall, wo die Kapillarschicht einen schwarzen Flecken begrenzt und der Fall, wo sie die oberflächliche Schicht einer „großen“ Flüssigkeitsmasse bildet. Dabei war also die Quantität der flüssigen Phase unabhängig von der der Kapillarschicht. Bei einem Flüssigkeitströpfchen dagegen ist die Quantität der flüssigen Phase abhängig von der Krümmung des Tröpfchens. Wir können also (selbstverständlich bei einer bestimmten Temperatur) nicht zwei Tröpfchen von *derselben* Krümmung und *verschiedener* inneren Beschaffenheit miteinander vergleichen. Wir können aber aus anderen Gründen schließen, daß jedes Tröpfchen einen homogenen flüssigen Kern haben muß. Wir fanden n. l., daß bei einer *ebenen* Kapillarschicht *die metastabilen Phasen der* Thomson-van der Waalsschen *Isotherme nicht untereinander im Gleichgewicht sein könnten. An beiden Seiten der Kapillarschicht war die Stütze einer homogenen Phase notwendig.* Diese Tatsache haben wir nur zu betrachten, um unmittelbar zu schließen, daß ein Flüssigkeitströpfchen selbst bei seiner minimalen Größe einen flüssigen Kern haben muß.[1]) Als Stütze für das Gleichgewicht der zwei Kapillarschichten, welche eine *ebene* Flüssigkeitslamelle begrenzen, fanden wir eine innere homogene Flüssigkeitsschicht, deren Minimalwert von der Größenordnung der Attraktionssphäre war. Hieraus glaube ich schließen zu können, daß der Kern eines Flüssigkeitströpfchens *von minimaler Größe* einen Durchmesser hat, welcher ebenfalls von dieser Größenordnung ist. Da nun wieder die Dicke einer Kapillarschicht von der Größenordnung der Wirkungssphäre ist, schließen wir:

Wenn bei einer bestimmten Temperatur ein kugelförmiges Flüssigkeitströpfchen seine kleinst mögliche Größe hat, so ist der

1) Findet man diese Schlußweise nicht streng genug, so kann man wieder auf ähnliche Weise als bei der *ebenen* Kapillarschicht die p-v-Kurve betrachten.

Radius seiner kugelschalförmigen Kapillarschicht (eine Strecke, deren Größe gelegen ist zwischen den zwei Radien der Kugelflächen, welche die betreffende Kapillarschicht begrenzen) *von der Größenordnung einer Kapillarschichtdicke.* Diese Größe wird gegeben durch die Gleichung von Kelvin:

$$R = \frac{2H}{p_{\text{fl.}} - p_{\text{df.}}}, \tag{1}$$

wo H die Abweichung von dem Gesetz von Pascal für eine kugelschalförmige Kapillarschicht bedeutet, während $p_{\text{fl.}}$ und $p_{\text{df.}}$ bzw. die Drucke in den zugehörigen flüssigen und dampf-

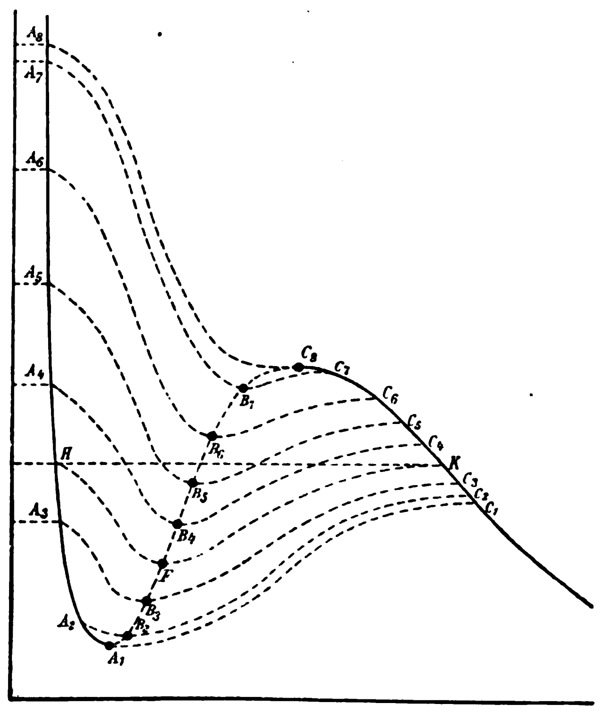


Fig. 3.

förmigen Phasen darstellen. Ich habe nun für unseren Fall mit Hilfe von Formel (1) diese Größe R berechnet und wirklich einen Wert gefunden, welcher von der Ordnung von der Dicke der Kapillarschicht ist. Der Zustand n. l. der flüssigen Phase im Innern eines Tröpfchens (in dem homogenen flüssigen

Kern), wenn es seine kleinstmögliche Größe hat und der des Dampfes, welcher das Tröpfchen umhüllt, ist gegeben durch die Punkte A_8 und C_8 der Fig. 3.

Diese Figur hat n. l. die folgende Bedeutung:

Die Kurve $A_8 H A_1 F C_8 C_1$ ist die theoretische Isotherme für die betreffende Temperatur. Die Strecke HK gibt durch ihre Ordinaten den gewöhnlichen Dampfdruck an. Die Abszissen der Punkte H und K geben also bzw. die Volumina der flüssigen und dampfförmigen Phasen, welche unter dem *gewöhnlichen* Druck miteinander im Gleichgewicht sind. Die Kapillarschicht zwischen den beiden Phasen ist deshalb eben. Die Punktepaare der Isotherme, wie die Punkte A_4, C_4, A_5, C_5 usw. dagegen haben Bezug auf die Phasen, welche eine *kugelschalförmige* Kapillarschicht begrenzen, also bzw. auf den Kern innerhalb und den Dampf außerhalb eines kugelförmigen Flüssigkeitströpfchens. Für jedes Punktepaar hat das thermodynamische Potential denselben Wert. Jedes Punktepaar *oberhalb* des geradlinigen Stückes HK der empirischen Isotherme entspricht also einem Flüssigkeitströpfchen derart, daß der Zustand innerhalb dieses Tröpfchens und der des Dampfes, welcher es umhüllt, durch die Lage dieses Punktepaares eindeutig bestimmt ist. Ebenso entspricht jedes Punktepaar, wie A_3, C_3; A_2, C_2 usw. *unterhalb* des geradlinigen Stückes HK der empirischen Isotherme einer kugelförmigen Dampfblase. Die Kurven $A_8\,C_8$, $A_7\,B_7\,C_7$ usw. stellen nun für die kugelschalförmige Kapillarschichten, welche die betrachteten kugelförmigen Flüssigkeitströpfchen und Dampfblasen umhüllen, die Abhängigkeit dar zwischen dem Mittelwert

$$p = \frac{p_1 + p_2}{2}$$

der hydrostatischen Drucken und dem reziproken Wert der Dichte in irgend einem Punkt dieser Kapillarschichten. (Vgl. weiter Ann. d. Phys. **23.** p. 554. 1907.)

In dem Falle, wo das betrachtete Tröpfchen bei der betreffenden Temperatur so klein wie möglich ist, stellt also die Ordinate von A_8 den Druck $p_{fl.}$ im Innern seines flüssigen Kernes dar, während die Abszisse dieses Punktes den reziproken Wert der Dichte dieser homogenen Phase angibt.

Ebensò stellt die Ordinate des Punktes C_8 den Druck des Dampfes rings um das Tröpfchen dar, während die Abszisse den reziproken Wert der Dampfdichte gibt.

Die Formel von Kelvin gibt für den „Radius" eines Tröpfchens:

$$R = \frac{2H}{p_{fl.} - p_{df.}}.$$

H bedeutet wie schon bemerkt, die Abweichung von dem Gesetz von Pascal[1]) in der *kugelschalförmigen* Kapillarschicht, welche das Tröpfchen begrenzt und $p_{fl.} - p_{df.}$ ist für unseren Fall die Differenz zwischen den Ordinaten von A_8 und C_8.

Da es sich nicht um einen ganz exakten Wert handelt, sondern nur um die *Größenordnung* von R, können wir ohne Bedenken die van der Waalssche Isothermengleichung benutzen. Die Gleichwertigkeit der thermodynamischen Potentialen in den Punkten A_8 und C_8 gibt angenähert:

$$(1) \qquad 2(p_{fl.} - p_1)v_1 = (p_{df.} - p_1)(v_2 + v_{max.}).$$

$p_{fl.}$ und $p_{df.}$ haben die bekannten Bedeutungen, p_1 ist der *gewöhnliche* Dampfdruck, v_2 und v_1 sind die Abszissen von K und H und stellen also bzw. die gewöhnlichen Dampf- und Flüssigkeitsvolumina dar. Weiter ist $v_{max.}$ die Abszisse von C_8 und sind die Abszissen von A_8 und H als gleichwertig betrachtet.

Wählen wir für unsere Berechnung als Temperatur die Temperatur, wofür die Isotherme die Volumachse tangiert, so ist nach van der Waals[2]) $T = 0{,}844\, T_\varkappa$. Machen wir nun unsere Berechnung z. B. für Äther, so ist $t = 121{,}5^0$ C. Nach der van der Waalsschen Gleichung hat man für die Summe der drei Densitäten, welche zu einem bestimmten Druck gehören:

$$\varrho_1 + \varrho_2 + \varrho_3 = 3\,\varrho_\varkappa,$$

oder, wenn v_1, v_3 und v_2 in Reihenfolge ihrer Größe die zugehörigen spezifischen Volumina darstellen:

$$(2) \qquad \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} + \frac{1}{v_3} = \frac{3}{v_\varkappa}.$$

1) H ist deshalb die Größe, welche man für eine *ebene* Kapillarschicht die Laplacesche Kapillarkonstante nennen sollte.

2) van der Waals, Kontinuität p. 105. 1899.

Für den gewöhnlichen Dampfdruck p_1 sind die Größen v_1 und v_2 bzw. das gewöhnliche Flüssigkeits- und Dampfvolum (die Abszissen der Punkte H und K), während v_3 zu dem dritten Schnittpunkt der Isotherme mit der Strecke HK gehört. Die Größe $v_\varkappa$ ist das kritische Volum. Für Äther bei der betrachteten Temperatur ist $v_1 = 1{,}7\ \mathrm{cm}^3$, $v_2 = 27{,}3$ und $v_\varkappa = 3{,}8$. Hieraus findet man mit Hilfe der Gleichung (2)

$$v_3 = 6{,}12.$$

Der gewöhnliche Dampfdruck p_1 von Äther bei der betrachteten Temperatur (121,5° C.) ist:

$$7896{,}2\ \mathrm{mm} = 10{,}528 \times 10^6\ \text{dyne pro cm}^2$$

und die Ordinate des Punktes, welcher in Fig. 2 der Punkt A_1 ist, wird hier Null, da die Isotherme die Volumachsen tangiert. Die Regel von Maxwell-Clausius gibt weiter in roher Annäherung:

$$p_1(v_3 - v_1) = (p_{df.} - p_1)(v_2 - v_3).\ [1] \tag{3}$$

Durch Substitution der Werte für p_1, v_1, v_2 und v_3 findet man:

$$p_{df.} = 12{,}725 \times 10^6\ \text{dyne pro cm.}$$

Um einen Wert für $v_{max.}$ in der Gleichung (1) zu finden, wenden wir die Gleichung (2) an für den Druck, welcher gegeben wird durch die Ordinate des Punktes C_3. Das gibt:

$$\frac{1}{v_1} + \frac{2}{v_{max.}} = \frac{3}{v_\varkappa},$$

woraus folgt:

$$v_{max.} = 10\ \mathrm{cm}^3.$$

Gleichung (1) wird also:

$$2(p_{fl.} - 10{,}528 \times 10^6) \times 1{,}7 = 2{,}197 \times 10^6 (27{,}3 + 10),$$

und hieraus erhalten wir:

$$p_{fl.} = 34{,}63 \times 10^6\ \text{dyne pro cm}^2,$$

und deshalb:

$$p_{fl.} - p_{df.} = (34{,}63 - 12{,}72)\,10^6 = 21{,}91 \times 10^6.$$

---

1) Man beachte, daß es hier nur das Suchen nach der *Größenordnung* einer Größe betrifft.

Die Gleichung von Kelvin:

$$R = \frac{2H}{p_{\text{fl.}} - p_{\text{df.}}}$$

gibt nun:

$$(4)\qquad R = \frac{H}{10.95} \times 10^{-6}\ \text{cm.}$$

Wie schon oben bemerkt, ist H nicht die gewöhnlich betrachtete Größe der Laplaceschen Kapillartheorie, aber die Abweichung von dem Gesetz von Pascal für *eine gekrümmte* Kapillarschicht. Zwei Betrachtungen lehren aber, daß die Größe H in der Gleichung (4) wenigstens von derselben *Größenordnung* ist als die Laplacesche Konstante. Wie ich n. l. schon bemerkte, besitzt ein Flüssigkeitströpfchen, selbst wenn es seine kleinstmögliche Größe hat, noch immer einen flüssigen (homogenen) Kern, dessen Durchmesser wenigstens von der Größenordnung des Radius der Wirkungssphäre sein muß. Die übereinander gelegenen Teile der betreffenden kugelschalförmigen Kapillarschicht des Tröpfchens beeinflussen einander also wenig und man kann also erwarten, daß die Größe H der Gleichung (4) noch immer von der Größenordnung der Kapillarkonstante ist. Wir sehen, daß auch mit Hilfe der Formel, welche ich fand für die Abweichung von dem Gesetz von Pascal, nämlich:

$$H = -\frac{\lambda}{\sqrt{a}}\int\limits_{\varrho_1}^{\varrho_2}\sqrt{p_1 - \theta + \frac{V^2}{4a}\cdot\frac{1}{\varrho}\frac{d\theta}{d\varrho}}\,d\varrho\ ^{1)},$$

wo λ und a Konstanten sind; p_1 ist der Druck in einem Punkt der Kapillarschicht senkrecht zu ihrer Oberfläche. V ist das Potential der Attraktionskräfte in dem betrachteten Punkt und θ ist der thermische Druck. Für eine *ebene* Kapillarschicht ist p_1 = Konstante = gewöhnlicher Dampfdruck und ϱ_1 und ϱ_2 sind bzw. die reziproken Werte der Abszissen der Punkte H und K der Fig. 3. *Für unseren Fall dagegen* müssen wir integrieren zwischen den Punkten A_8 und C_8 statt zwischen H und K, während p_1 nun einen *veränderlichen* Wert hat zwischen den der Ordinaten der Punkte A_8 und C_8. Da V^2 abnimmt mit ϱ, wird also $p_1 + V^2/4a$ im Mittel größer als in dem Falle einer *ebenen* Kapillarschicht. Im Mittel ist aber θ ebenso größer. Weiter sind die Abszissen der Punkte A_8

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 48. p. 29. 1904.

und H fast gleich, so daß die untere Grenze der Integrale in beiden Fällen (ebene Kapillarschicht und Kapillarschicht *größter* Krümmung) als gleich betrachtet werden kann. Endlich ist der Beitrag zu den Elementen des Integrals, welche korrespondieren mit den Punkten rechts in der Fig. 2, viel geringer als die der Punkte links, so daß der Einfluß der Differenz zwischen den Abszissen der Punkte C_2 und K nur gering sein kann. (Selbstverständlich ausgesondert in der Nähe der kritischen Temperatur.) *Es scheint also, daß wirklich H bei einerbestimmten Temperatur sowohl für eine ebene Kapillarschicht als für eine Kapillarschicht, deren Krümmungsradius von der Größenordnung des Radius der Wirkungssphäre ist, immer von derselben Größenordnung bleibt.*

Bei der betrachteten Temperatur $T = 0{,}844\, T_{\varkappa}$ oder 121,5° C. ist für den betrachteten Körper die gewöhnliche Oberflächenspannung (die Laplacesche Konstante) 5,17 dyne pro cm.

Die Gleichung (4) gibt also für die Größenordnung des Radius des Tröpfchens:

$$R = \frac{5{,}17}{10{,}95} \times 10^{-6} = \text{rund } 5 \times 10^{-7}\,\text{cm} = 5\,\mu\mu\,.$$

Wir finden also wirklich einen Wert, wie wir erwartet haben, denn berechnet man mit der oben gegebenen Formel die Dicke einer ebenen Kapillarschicht von Äther bei der betreffenden Temperatur, so findet man:

$$h = \left(\frac{6{,}014}{\sqrt{1 - 0{,}844}} - 4{,}93\right)\mu\mu = \text{rund } 10\,\mu\mu\,.$$

Nun ist die berechnete Größe R in der Gleichung von Kelvin eine Strecke zwischen den zwei Radien der Kugelflächen, welche die kugelschalförmige Kapillarschicht des Tröpfchens begrenzen. Den *Radius des Tröpfchens* finden wir deshalb größer als 5 $\mu\mu$ und alle *von derselben Größenordnung* als die Dicke einer ebenen Kapillarschicht bei der betrachteten Temperatur.

Bedeutet für eine ebene oder kugelschalförmige Kapillarschicht h ihre Dicke, $\bar{p}_1$ und $\bar{p}_2$ bzw. die Mittelwerte der Drucke (hydrostatische) in einer Richtung bzw. senkrecht und parallel ihrer Oberfläche, so hat man für ihre Dicke:

$$h = \frac{H}{\bar{p}_1 - \bar{p}_2}\,.^{1)}$$

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. **14**. p. 611. 1904; **20**. p. 44. 1906.

H bedeutet wieder die Abweichung von dem Gesetz von Laplace. Andererseits gibt die Gleichung von Kelvin für ein Flüssigkeitströpfchen:

$$p_{fl.} - p_{df.} = \frac{2H}{R}.[1]$$

Durch Elimination von H findet man also für das Verhältnis zwischen der Dicke der kugelschalförmigen Kapillarschicht des betreffenden Flüssigkeitströpfchens und dessen Radius:

$$\frac{h}{R} = \frac{1}{2}\frac{p_{fl.} - p_{df.}}{p_1 - p_2}. \tag{5}$$

Für Flüssigkeitströpfchen mit meßbarem Radius, ist selbstverständlich h/R fast Null. Die Differenz $p_{fl.} - p_{df.}$ ist denn auch bekanntlich unbedeutend. In dem Falle aber, wo das Tröpfchen seinen kleinsten möglichen Wert hat, fanden wir, daß h und R von derselben Größenordnung ist. Wir können also dasselbe behaupten von $p_{fl.} - p_{df.}$ und $p_1 - p_2$. D. h.: die Differenz der Drucke p angegeben durch die Ordinaten der Punkte A_8 und C_8,[2]) ist von derselben Größenordnung wie die Differenz der Mittelwerte der hydrostatischen Drucke in der Richtung des Radius des Tröpfchens und in einer Richtung senkrecht auf dem letzteren.

Auf ähnliche Weise, wie wir die Größenordnung des Durchmessers eines Flüssigkeitströpfchens vorher geschätzt und weiter berechnet haben, in dem Falle wo das Tröpfchen seinen kleinsten möglichen Wert hatte, ebenso können wir die Minimalgröße einer kugelförmigen Dampfblase in einer Flüssigkeitsmasse schätzen und die Größenordnung ihres Durchmessers oder Radius untersuchen. Leicht finden wir, ähnlich wie oben, daß dieser Wert von der Größenordnung einer Kapillarschichtdicke sein muß. Wir führen die Berechnung wieder durch für Äther bei einer Temperatur $T = 0,844\, T_x$ oder $t = 121,5^0$ C. Die Drucke $p_{fl.}$ und $p_{df.}$ sind nun gegeben durch die Ordinaten der Punkte A_1 und C_1 der Fig. 3. Die Gleichwertigkeit der thermodynamischen Potentialen gibt hier auf ähnliche Weise wie oben:

$$(v_1 + v_1')(p_1 - p_{fl.}) = (v_2 + v_2')(p_1 - p_{df.}), \tag{6}$$

1) l. c. 23. p. 541. 1907.

2) C_8 ist ein Maximalpunkt und im Punkt A_8 hat das thermodynamische Potential denselben Wert wie in dem Punkt C_8 (Fig. 3).

wo v_1 und v_2 dieselbe Bedeutung haben wie dort, während v_1' und v_2' bzw. die Abszissen der Punkte A_1 und C_1 der Fig. 3 darstellen. Für unseren Fall tangiert die Isotherme die Volumachse, und deshalb:

$$p_{fl.} = 0 .$$

Weiter wollen wir setzen:

$$p_1 v_2 = p_{df.} v_2'$$

und haben wir:

$$v_1' = 2b = \tfrac{2}{3} v_\varkappa .$$

Die Gleichung (6) wird also:

$$\frac{p_1}{p_{df.}} - \frac{p_{df.}}{p_1} = \frac{3 v_1 + 2 v_\varkappa}{3 v_2} .$$

Bei der betrachteten Temperatur ist für Äther:

$$p_1 = 7896{,}2 \text{ mm} = 10{,}528 \times 10^6 \text{ dyne pro cm} \quad \text{(vgl. oben)}.$$

Die Gleichung von Kelvin gibt also für die Größenordnung des Radius der Dampfblase:

$$R = \frac{2H}{p_{df.} - p_{fl.}} = \frac{2H}{p_{df.}} = \frac{2 \times 5{,}17}{10{,}528} \times 1{,}048 \times 10^{-6}$$
$$= \text{rund } 10^{-6} \text{ cm} = 10 \ \mu\mu .$$

Wir finden also wirklich eine Strecke von der Größenordnung einer Kapillarschichtdicke, denn wie wir oben gesehen haben, war die Dicke der *ebenen* Kapillarschicht vom Äther bei der betrachteten Temperatur auch 10 $\mu\mu$. Auf ähnliche Weise wie oben können wir wieder bemerken, daß die Differenz der Ordinaten der Punkte A_1 und C_1 der Fig. 3 von derselben Größenordnung ist als die Differenz zwischen den hydrostatischen Drucken (n. l. ihren Mittelwerten) bzw. in einer Richtung senkrecht auf die Oberfläche der kugelschalförmigen Kapillarschicht, welche die Dampfblase umhüllt und in einer Richtung senkrecht auf der letzteren. (Auch die Differenz zwischen den Ordinaten von C_1 und A_1 einerseits und die zwischen den Ordinaten von A_3 und C_3 finden wir deshalb von derselben Größenordnung)

Endlich berechne ich noch den Radius eines Äthertröpfchens, wenn es seine kleinstmögliche Größe hat für die Temperatur von 0° C. oder

$$m = \frac{T}{T_\varkappa} = 0{,}585 .$$

Die Gleichung, welche die Gleichwertigkeit der thermodynamischen Potentialen im Innern des Tröpfchens und in dem Dampf ringsum das Tröpfchen zum Ausdruck bringt, war:

(1) $$(v_1 + v_1')(p_{fl.} - p_1) = (p_{df.} - p_1)(v_3 + v^{max.}).$$

Für diesen Fall ist $v_1 = 1{,}36$ cm³ und $v_3 = 1273{,}4$. Weiter kann $v_{max.}$ wieder berechnet werden mit Hilfe der Gleichung:

$$\frac{1}{v_1} + \frac{2}{v_{max.}} = \frac{3}{v_\varkappa}.$$

Der Wert von $v_\varkappa = 3{,}8$ gibt:

$$v_{max.} = 37 \text{ cm}^3.$$

Weiter ist der gewöhnliche Dampfdruck:

$$p_1 = \frac{184{,}4}{760} \times 1{,}0133 \times 10^6 = 2{,}458 \times 10^5 \text{ dyne pro cm.}$$

Gleichung (1) gibt also:

$$2 \times 1{,}3(p_{fl.} - 2{,}458 \times 10^5) = (p_{df.} - 2{,}458 \times 10^5)1310{,}4$$

oder:

(1 a) $$1310{,}4\, p_{df.} - 2{,}6\, p_{fl.} = 3217{,}768 \times 10^5$$

Die Regel von Maxwell-Clausius gibt wieder Näherungsweise:

(7) $$(p_1 - p_{min.})v_3 - v_1) = (p_{df.} - p_1)(v_2 - v_3),$$

wo im allgemeinen $p_{min.}$ die Ordinate des Punktes A_1 (Fig. 3) darstellt. Dieser Punkt kommt hier weit unterhalb der Volumachse. Um den *absoluten* Wert der Ordinate von dem Punkt A_1 zu berechnen, betrachtete ich das Flächenstück eingeschlossen durch die Isotherme unterhalb der Volumachse und diese Achse einerseits als die Summe zweier parabolischer Segmente mit einer gemeinsamen Tangente und andererseits als:

$$\int p\, d v.$$

Die Stücke, welche durch die Isotherme von der Volumachse abgeschnitten werden, findet man selbstverständlich aus der Gleichung

$$\frac{R\,T}{v - b} = \frac{a}{v^2}.$$

Für $T = 0{,}585\, T_\varkappa$ fand ich für die genannten Stücke bzw.: $1{,}49\, v_\varkappa$ und $0{,}826\, v_\varkappa$.

Auf diese Weise findet man für den absoluten Wert von $p_{min.}$:

$$p_{min.} = 4{,}45\, p_\varkappa.$$

Für Äther ist

$$p_x = 35{,}6 \text{ Atm. (S. Young)} = 4{,}5092 \times 10^6 \text{ dyne pro cm.}$$

Gleichung (7) gibt durch Substitution von den bekannten Werten:

$$1254{,}4\, p_{df.} = 3986{,}63 \times 10^5$$

oder

$$p_{df.} = 3{,}178 \times 10^5 \text{ dyne pro cm}^2.$$

Gleichung (1a) gibt nun weiter:

$$p_{fl.} = 36{,}411 \times 10^6 \text{ dyne pro cm}^2.$$

Die Formel von Kelvin lehrt also:

$$R = \frac{2\,H}{p_{fl.} - p_{df.}} = \frac{2 \times 19{,}3}{36{,}411 - 0{,}3178} \times 10^{-6} = 1{,}01 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

oder

$$10{,}1\, \mu\mu.$$

Deshalb finden wir wieder eine Strecke von der Größenordnung einer Kapillarschichtdicke.

Wäre Wasser gleichförmig mit Äther, so korrespondierte 0° C. für Äther mit 100° C. für Wasser, und homologe Strecken würden sich für die beiden Körper verhalten wie die Werte des Ausdruckes:

$$\sqrt[3]{\frac{T_x}{p_x}}.$$

Das gibt, wie schon oben bemerkt, $\frac{236}{151} = 1{,}5$ (rund). Bei 100° C. ist also (wenigstens der Größenordnung nach) der Wert des Radius der kleinstmöglichen Flüssigkeitströpfchen, welche in Wasserdampf bestehen können, 6 oder 7 Millimikron. Da der wirkliche Radius des betrachteten Flüssigkeitströpfchens größer ist als der Mittelwert R in der Kelvinschen Formel, wollen wir (der Größenordnung nach) für den Minimalwert des Radius eines Wassertröpfchens bei 100° C. 10 $\mu\mu$ annehmen. *Denken wir uns also einen Augenblick ein Tröpfchen, dessen Radius kleiner wäre, so würde die Dampfspannung und die Dichte des Dampfes, welche das Tröpfchen umhüllt, einem labilen Zustande des Dampfes entsprechen.*[1])

1) Ähnliche Bemerkungen können wir auch für kleine Glasbläschen in der Flüssigkeit machen.

Bemerkung.

Wenn man mit Hilfe der Loschmidtschen Zahl den verfügbaren Raum für ein Molekel Wasser bei 100° C. berechnet, so erhält man:

$$\frac{1600 \times 2 \times 10^{19}}{10^{21}} = 32$$

oder rund 30 Molekeln pro Kubikmillimikron. In dem betrachteten Wassertröpfchen minimaler Größe befinden sich also bei 100° rund 80000 Molekeln. Die *kleinsten* Anhäufungen von Molekeln in Wasserdampf bei 100° enthalten deshalb wenigstens einige Tausend Molekeln. *Anhäufungen von zwölf, hundert Molekeln oder etwas ähnliches sind unmöglich.* Erst wenn sich ein beträchtlicher Kern gebildet hat ist das Kräftefeld, welches den Kern umgibt und durchdringt, stark genug, um Auflöcherung zu verhindern. Je höher die Temperatur ist, desto größer der Kern sein muß, denn die Geschwindigkeit der Molekeln wird größer. Das ist auch in Übereinstimmung mit meiner Theorie. Denn den Radius eines Tröpfchens minimaler Größe fanden wir von derselben Größenordnung als die Dicke der ebenen Kapillarschicht. Berechnet man nun z. B. für Äther bei einer absoluten Temperatur $T = 0{,}99\, T_\varkappa$ mit Hilfe meiner Formel:

$$h = \left\{\frac{6{,}014}{\sqrt{1-m}} - 4{,}03\right\} \mu\mu \qquad \left\{m = \frac{T}{T_\varkappa}\right\}$$

die Dicke der ebenen Kapillarschicht, so findet man $h = 55\,\mu\mu$. Bei 0° C. $\{T = 0{,}585\, T_\varkappa\}$ fanden wir bzw. $h = 4{,}5\,\mu\mu$, $R = 10\,\mu\mu$. Bei gleichem Verhältnis zwischen h und R würde man also für R bei $T = 0{,}99\, T_\varkappa$ rund 100 $\mu\mu$ erhalten. Die Minimumgröße eines Flüssigkeitströpfchens von Äther wird deshalb das Tausendfache von dem Wert bei 0° C. Da nun weiter die kritische Dichte ungefähr ein Drittel der Flüssigkeitsdichte bei 0° C. ist, erhält man deshalb bei einer Temperatur (abs.) $T = 0{,}90\, T_\varkappa$ für die Zahl der Molekeln (selbstverständlich der Größenordnung nach) in ein Flüssigkeitströpfchen von Äther, *wenn es seine kleinstmögliche Größe hat*, einen Wert, welcher das 300-fache ist von dem bei 0° C. Wenn also in der nächsten Nähe der kritischen Temperatur Kondensation eintritt, *so fängt sie an mit relativ großen Tröpfchen.* In der Fig. 3 geben die Punkte A_8 und C_8 für ein Tröpfchen, welches seine kleinstmögliche

Größe hat, bzw. den Zustand in seinem Innern und in dem das Tröpfchen umgebenden Dampf an. In der nächsten Nähe der kritischen Temperatur sind diese Zustände A_8 und C_8 einerseits und die Zustände, gegeben durch das Punktepaar H und K andererseits sehr wenig voneinander verschieden. (Die Kurvenstücke $C_8 K$ und $A_8 H$ werden n. l. in der nächsten Nähe der kritischen Temperatur sehr klein.) Kleine Temperatur[1]) bzw. Druckänderungen führen also leicht den Zustand (H, K) in den Zustand $(A_8 C_8)$ über. Im Zusammenhang mit der obigen Bemerkung über die relativ große Ausdehnung der Tröpfchen, wenn sie ihre kleinstmögliche Größe haben, finden wir also *zwei* Bedingungen erfüllt für die Bildung von Nebel. Da wir bez. des Punktepaars A_1 C_1 (in der Fig. 3), welches den Zustand eines Dampfbläschens in der Flüssigkeit bestimmt, ähnliche Betrachtungen machen können wie bez. des Punktepaars A_8 C_8, *können wir deshalb in der nächsten Nähe der kritischen Temperatur in dem Proberohr für die kritischen Untersuchungen Nebelbildung und Regen in der Dampfphase und Dampfbläschen in der Flüssigkeit erwarten.*

Bekanntlich sind diese Erscheinungen auch wahrgenommen. So sagt Teichner[2]) „Es ist charakteristisch, daß dieser Regen in beiden Phasen entsteht: in der Dampfphase fallen feine Flüssigkeitströpfchen herunter, und in der Flüssigkeit steigen feine Gasbläschen auf.“[3])

Zusammenfassung.

1. Die Konfiguration einer ebenen Kapillarschicht eines bestimmten Körpers in Berührung mit ihrem Dampf ist für eine bestimmte Temperatur völlig bestimmt. D. h.: es ist gleichgültig, ob die Kapillarschicht die freie Oberfläche einer „großen“ Flüssigkeitsmasse oder z. B. die beiden Seiten eines schwarzen Fleckes in einer dünnen Flüssigkeitshaut begrenzt.

2. Aus diesem ersten Satz folgt, daß selbst bei dem dünnsten schwarzen Flecken sich zwischen den zwei Kapillar-

---

1) Für Temperaturänderungen kommt selbstverständlich das Isothermennetz in Betrachtung.

2) G. Teichner, Ann. d. Phys. **13.** p. 597. 1904.

3) Vgl. auch: H. Kamerlingh Onnes u. G. H. Fabius, Repetition of de Heens and Teichners experiments on the critical state. Communications from the Phys. Lab. at the University of Leiden. Nr. 98. 1907.

schichten, welche die Lamelle begrenzen, immer etwas von der *homogenen* Flüssigkeitsmasse befinden muß.

3. Die Dicke der dünnsten ebenen Lamelle ist immer größer als das Zweifache einer ebenen Kapillarschicht bei der betrachteten Temperatur.

4. Die Dicke der ebenen Kapillarschicht ist zirka ein Drittel der Minimaldicke einer ebenen Lamelle (schwarzer Fleck).

5. Der Wert dieser Dicke, gegeben durch meine Formel:

$$h = \frac{a}{\sqrt{1-m}} - \beta .$$

ist im Einklang mit den Untersuchungen von Johonnott jun. Für Wasser würde meine Formel ungefähr 2 Millimikron ergeben, während die Minimaldicke der schwarzen Flecken nach den Untersuchungen von Johonnott 6 Millimikron beträgt.

6. Kraft 1 würde die Oberflächenspannung in dünnen ebenen Flüssigkeitslamellen unabhängig von ihrer Dicke sein müssen. Die Beobachtungen von Johonnott haben das bestätigt.

7. Betrachten wir eine ebene oder kugelschalförmige Kapillarschicht als ein stetiger Übergang zwischen zwei *homogenen* Phasen (Fuchs, Rayleigh, van der Waals) und entnehmen wir für den thermischen Druck in einem Punkt der van der Waalsschen Zustandsgleichung den Ausdruck

$$\frac{R\,T}{v-b} = \frac{R\,T\varrho}{1-b\varrho},$$

so gibt eine durchgeführte Berechnung für den Wert des „Radius" eines Flüssigkeitströpfchens, wenn es sich in den gesättigten Dampf befindet *und seine kleinstmögliche Größe hat*, eine Strecke von der Größenordnung einer Kapillarschichtdicke. Bei 100° C. erhält man z. B. für Wassertröpfchen einen *Minimalwert* von ca. 10 Millimikron.

8. In dem Proberohr für kritische Untersuchungen sind alle Bedingungen für die Bildung von Regen in dem Dampf und Dampfbläschen in der Flüssigkeit erfüllt.

(Eingegangen 24. Februar 1908.)

---

3. *Über die Dielektrizitätskonstante einiger Gase bei hohem Druck;*
von Karl Tangl.

(Aus einer der ungar. Akademie der Wissensch. am 16. Dezember 1907 vorgelegten Abhandlung.)

Vorliegende Arbeit enthält die Resultate der Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Wasserstoff, Stickstoff und deren Gemische bis zu 100 bzw. 60 Atm. Druck. Sie bilden die Fortsetzung früherer ähnlicher Untersuchungen über Luft.[1])

Versuchsanordnung.

Die Meßmethode blieb unverändert; in der Versuchsanordnung jedoch wurde manches geändert.

Der Versuchskondensator kam in dieselbe Eisenflasche wie zuvor, nur die Zuleitung zur inneren Belegung geschah anders. Früher war nämlich der mittlere Teil des Flaschendeckels isoliert und mit der inneren Belegung leitend verbunden. So bildete die Flasche selbst einen Kondensator, dessen Kapazität sich merklich änderte, wenn der Druck stieg. Daraus entstand eine nicht unbedeutende Korrektion, die zwar bestimmt werden konnte, aber doch lästig war. Es ist gewiß vorteilhaft, wenn dieses Korrektionsglied möglichst herabgedrückt werden kann. Deshalb ließ ich die Zylinderwand der Flasche durchbohren, durch die Bohrung leitete ich einen 2 mm dicken Stahlstift, der mit der inneren Belegung des Kondensators leitend verbunden wurde. Der Stift war durch einen Hartgummiring isoliert; letzterer diente zugleich zur Abdichtung der Flasche (in Fig. 1 stellt der schraffierte Teil den Hartgummiring dar). Der Deckel der Flasche blieb un-

---

1) K. Tangl, Ann. d. Phys. **23**. p. 559—574. 1907. In der Folge als Mitt. I zitiert.

verändert, nur war der mittlere isolierte Teil mit der Flasche dauernd in leitender Verbindung. Der Versuchskondensator lag mit der äußeren Bewegung auf dem Boden der Flasche auf. Er war mit zwei Messingringen umgeben, die stramm in die Flasche paßten, dadurch jedes Wackeln des Kondensators verhütend (Fig. 1).

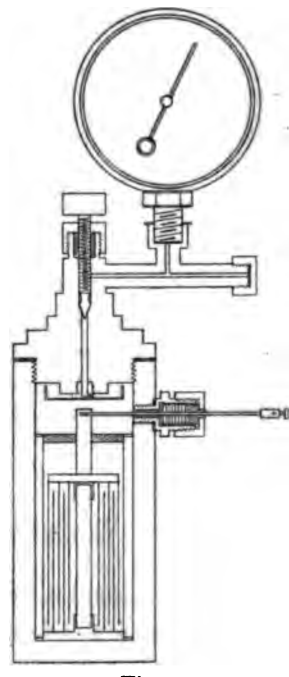


Fig. 1.

Die Kapazität der seitlichen Zuleitung ist viel geringer, als die der früheren durch den Deckel. Es war zu erwarten, daß nun die Änderung der Kapazität der leeren Flasche durch den Druck viel kleiner ausfallen wird. Tatsächlich war sie so klein, daß es genügte, dieselbe bei 100 Atm. zu bestimmen, die dazwischen liegenden Werte aber zu interpolieren. Folgende Tabelle gibt die der Kapazitätsänderung der leeren Flasche entsprechende Verschiebung der Glasplatte, diejenige bei 1 Atm. gleich Null gesetzt (vgl. Mitt. I).

	1 Atm.	100 Atm.
I. Reihe	0,00	0,08
II. „	0,00	0,18
III. „	0,00	0,22
IV. „	0,00	0,16
V. „	0,00	0,15
VI. „	0,00	0,07
Mittel	0,00	0,14

Die Versuchskondensatoren *A* und *B* wurden (vgl. Mitt. I) durch andere ersetzt. Es sollte nämlich unter anderen die Dielektrizitätskonstante des Wasserstoffs bestimmt werden. Nun ist aber die Konstante desselben bedeutend kleiner als jene der Luft; die Verschiebung der Glasplatte wäre also zu klein

ausgefallen. Um letzterer eine angemessene Größe zu geben, ließ ich zwei gleiche Kondensatoren von größerer Kapazität anfertigen. Dieselben bestanden aus acht koaxialen, vernickelten Messingröhren von 1 mm Wandstärke; je vier Röhren waren zu einer Belegung verbunden. Die Höhe des äußersten Zylinders betrug 13 cm, der Durchmesser 5 cm. Die Höhe der inneren Zylinder betrug 10 cm; die Durchmesser waren so gewählt, daß zwischen zwei aufeinander folgenden Zylindern ein Zwischenraum von 1 mm Breite frei blieb. Jede Belegung war durch eine 5 mm dicke Kreisplatte zusammengehalten und an die Enden eines vollen Glasstabes mittels einer passenden Hülse aufgesetzt. Um jede Verschiebung der Röhren zu verhüten, wurden zwischen dieselben kleine Hartgummiklötze eingekeilt (Fig. 1). Die Kapazität war nahe das Doppelte des früheren Kondensators.

Im Laufe der Versuche zeigte es sich, daß die Gase energischer getrocknet werden mußten, wie früher. Deshalb ließ ich die Gase eine mit Phosphorpentoxyd gefüllte Röhre durchstreichen, bevor sie in die Kompressionspumpe eintraten. Auch in der Flasche selbst wurde eine Trockenbüchse aus Hartgummi an dem Deckel angebracht, mit Phosphorpentoxyd gefüllt. So kamen die Gase vollkommen trocken zwischen die Belegungen und jede Störung durch Feuchtigkeit war beseitigt.

Der Gang der Versuche blieb unverändert (vgl. Mitt. I). Ist D_0 die Dielektrizitätskonstante des Gases bei 1 Atm., D bei einem beliebigem Druck, s_0 bzw. s die entsprechende Verschiebung der Glasplatte des Meßkondensators, so ist

$$D - D_0 = k(s - s_0)$$

(vgl. Mitt. I). Die Apparatenkonstante k wurde wiederum mit Benzol bestimmt, und zwar in drei Versuchsreihen, jede aus vier Messungen bestehend.

Die Resultate sind:

I. Reihe	$k = 0{,}0006811$
II. „	$k = 0{,}0006798$
III. „	$k = 0{,}0006802$.

Die einzelnen Versuchsreihen sind durch einen größeren Zeitraum getrennt (ca. 2—3 Wochen); inzwischen war der Kondensator fortwährend in Gebrauch. Die vorzügliche Über-

einstimmung zeigt am besten die Unveränderlichkeit des Kondensators, sowie die Genauigkeit, die zu erreichen war. Die Dielektrizitätskonstanten wurden mit

$$k = 0{,}0006804$$

berechnet. Die Genauigkeit von k kann auf $^1/_{700}$ gesetzt werden (vgl. Mitt. I).

Was endlich die Empfindlichkeit der Meßmethode anbelangt, so sei bemerkt, daß einer Änderung der Kapazität des Versuchskondensators um $^1/_{15000}$, eine Verschiebung der Glasplatte um 0,1 mm entsprach.

Versuchsergebnisse.

1. Wasserstoff.

Der Wasserstoff wurde aus reinem Zink und Salzsäure entwickelt (von E. Merck bezogen). Aus dem Kippschen Entwickelungsapparat wurde das Gas durch Kalilauge geführt, dann in einem Gasometer über gut ausgekochtem Wasser gesammelt. Ich überzeugte mich, daß sowohl der Kippsche Apparat, als auch die Kompressionspumpe vollkommen schlossen, so daß keine Verunreinigung durch Luft zu befürchten war.

In der folgenden Tabelle sind die Verschiebungen s der Glasplatte angegeben, korrigiert wegen der Kapazitätsänderung der leeren Flasche, reduziert auf 20° C. und auf den in der Tabelle angegebenen Druck.

Druck in Atm.	1	20	40	60	80	100
I. Reihe	0,00	7,04	14,21	21,23	27,95	34,53
II. „	0,00	6,91	13,96	20,93	27,80	34,51
III. „	0,00	6,92	14,11	20,94	27,67	34,41
IV. „	0,00	6,95	14,28	21,33	28,25	34,96
V. „	0,00	7,04	14,08	21,09	27,91	34,50
VI. „	0,00	7,05	14,16	21,10	28,07	—
Mittel	0,00	6,98	14,13	21,10	27,94	34,58

Zur Berechnung der Dielektrizitätskonstante braucht man den Wert D_0 derselben bei 1 Atm. und 20°. Nach Boltz-

mann[1]) und Klemenčič[2]) ist bei 1 Atm. und 0° die Konstante gleich 1,000264, daraus folgt bei 20° $D_0 = 1{,}000245$. Die folgende Tabelle gibt den so berechneten Wert von D.

P	D	σ	$\frac{1}{\sigma}\frac{D-1}{D+2}10^6$	$\frac{D-1}{\sigma}10^6$	$\frac{D-1}{P}10^6$
20	1,00500	18,33	908	273	250
40	1,00986	36,12	907	273	246
60	1,01460	53,68	903	272	243
80	1,01926	70,87	900	272	241
100	1,02378	87,55	898	272	238

In der dritten Kolumne ist die Dichte des Wasserstoffs angegeben aus Amagats[3]) Beobachtungen berechnet, die Dichte bei 0° und 1 Atm. gleich 1 gesetzt. Der Wert bei 20 Atm. ist extrapoliert; er stimmt mit Regnaults direkter Beobachtung gut überein.

Der Clausius-Mossottische Ausdruck $\frac{1}{\sigma}\frac{D-1}{D+2}$ zeigt in der Tabelle eine kleine Abnahme mit wachsendem Druck. Mit Rücksicht auf die am Schlusse der Arbeit anzugebenden Fehlergrenzen kann man aber nur so viel folgern, daß derselbe innerhalb der Versuchsfehler konstant ist. Dasselbe gilt von $D - 1/\sigma$. $D - 1/P$ jedoch zeigt eine deutliche Abnahme.

Der Anschluß meiner Werte an jene Boltzmanns und Klemenčičs ist kein vollkommener. Nach meinen Beobachtungen ist $D - 1/\sigma\ 10^6$ von 20—100 Atm. gleich 273 bzw. 272. Nimmt man den ersteren Wert als auch bei 1 Atm. gültig an, so folgt daraus $D_0 = 1{,}000273$ bei 1 Atm. und 0°, während Boltzmann und Klemenčič übereinstimmend 1,000264 fanden. Ich glaube nicht, daß eine Beimengung von Luft diese Abweichung verursacht; sie würde einer Verunreinigung mit ca. 3 Proz. Luft entsprechen.

Zugunsten meiner Resultate spricht die vollkommene Übereinstimmung mit dem Quadrate des Brechungsexponenten für unendlich lange Wellen n, nach Cauchy berechnet. Nach

1) L. Boltzmann, Pogg. Ann. 5. p. 403—422. 1875.
2) J. Klemenčič, Exners Rep. 21. p. 571—611. 1885.
3) E. H. Amagat, Ann. de chim. et phys. (5) 19. p. 345—386. 1880.

Ketteler[1]) ist der Brechungsexponent n bei 0° und 1 Atm. $\lambda = 670{,}82\ \mu\mu$ (Lithiumlinie) gleich 1,000142; für $\lambda = 535{,}07$ (Thalliumlinie) 1,000144. Daraus folgt nach Cauchy

$$n_\infty = 1{,}000136 \quad \text{und} \quad n_\infty^2 = 1{,}000273.$$

II. Stickstoff.

Der Stickstoff wurde aus einer verdünnten Lösung von Natriumnitrat und Ammoniumchlorid (E. Merck) durch Erwärmen entwickelt (6,9 Gewichtsteile Natriumnitrit, 5,4 Gewichtsteile Ammoniumchlorid). Das entwickelte Gas war fast geruchlos. Eine kleine Verunreinigung mit Luft würde nicht viel Schaden anrichten, da die Konstante beider fast identisch ist.

Es wurden folgende Verschiebungen beobachtet:

Druck in Atm.	1	20	40	60	80	100
I. Reihe	0,00	15,06	31,33	47,55	64,12	79,91
II. „	0,00	15,30	31,31	47,93	64,12	80,05
III. „	0,00	15,15	31,32	47,63	63,86	79,92
IV. „	0,00	15,13	31,29	47,47	63,73	80,00
V. „	0,00	15,22	31,39	47,92	64,09	80,34
Mittel	0,00	15,17	31,33	47,70	63,98	80,04

Zur Berechnung der Dielektrizitätskonstante nach der angegebenen Formel braucht man den Wert D_0 derselben bei 1 Atm. und 20°. Sie wurde aber bisher überhaupt nicht bestimmt. So mußte die Konstante mit sukzessiver Annäherung berechnet werden, indem man von einem angenäherten Wert D_0 ausging, den z. B. das Quadrat des Brechungsindex für unendliche Wellen liefert. Mit den so berechneten D bildet man den Clausius-Mossottischen Ausdruck, aus dessen äußerst konstanten Wert extrapoliert man einen besseren Wert von D_0 usw. Schon der zweite Schritt gibt D_0 mit der Genauigkeit an, die bei den Messungen überhaupt zu erreichen war. Geht man von $D_0 = 1{,}00054$ aus, so gelangt man zu folgender Tabelle:

1) H. Landolt u. R. Börnstein, Tabellen p. 691.

P	D	σ	$\frac{1}{\sigma}\frac{D-1}{D+2}10^6$	$\frac{D-1}{\sigma}10^6$	$\frac{D-1}{P}10^6$
1	1,000538	0,927	1935	581	538
20	1,01086	18,64	1935	583	543
40	1,02185	37,41	1932	584	546
60	1,03299	56,21	1935	587	550
80	1,04406	74,82	1934	589	551
100	1,05498	93,13	1932	590	550

Bei 20 Atm. ist $\frac{1}{\sigma}\frac{D-1}{D+2}10^6 = 1935$; nimmt man diesen Wert auch bei 1 Atm. gültig an, so berechnet sich daraus $D_0 = 1{,}000538$; dieser Wert ist in der Tabelle eingetragen.

Die Kolumne σ enthält die Dichte des Stickstoffs einer Arbeit Amagats[1]) entnommen. Die Dichte bei 0° und 1 Atm. ist gleich 1 gesetzt. $\frac{1}{\sigma}\frac{D-1}{D+2}$ sowie $\frac{D-1}{\sigma}$ ist innerhalb der Fehlergrenzen als konstant anzusehen.

Bei 0° und 1 Atm. berechnet sich die Dielektrizitätskonstante aus obigen Werten zu 1,000581. Nach Lorenz[2]) ist für $\lambda = 670{,}8\ \mu\mu$ (Lithiumlinie) der Brechungsindex $n = 1{,}000295$, für $\lambda = 589{,}3$ (Natriumlinie) $n = 1{,}000294$. Daraus $n_\infty = 1{,}000290$ und $n_\infty^2 = 1{,}000580$, also fast identisch mit der Dielektrizitätskonstante.

III. Luft.

Es schien der Mühe wert, die Konstante der Luft auch mit dem neuen Kondensator zu bestimmen, teils weil nun die Verschiebungen der Glasplatte ca. doppelt so groß sind, teils weil es interessant ist, die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen zu vergleichen. Die folgenden Tabellen beziehen sich auf 19°, so wie in Mitt. I.

---

1) E. H. Amagat, Compt. rend. **99**. p. 1017—1019 u. 1153—1154. 1884; Beibl. **9**. p. 225. 1885.

2) H. Landolt u. R. Börnstein, Tabellen p. 691.

Druck in Atm.	1	20	40	60	80	100
I. Reihe	0,00	15,05	30,89	47,41	63,63	79,86
II. „	0,00	15,29	31,06	47,39	63,83	79,99
III. „	0,00	14,86	31,00	47,28	63,51	80,03
IV. „	0,00	15,33	31,41	47,64	63,85	79,91
V. „	0,00	14,98	31,23	47,51	63,70	80,16
Mittel	0,00	15,10	31,12	47,45	63,70	79,99

Legt man der Berechnung den Wert $D_0 = 1{,}00055$ zugrunde, so gelangt man zu folgenden Werten der Dielektrizitätskonstante:

D	*D*	*D* I. Mitt.
20	1,01081	1,0108
40	1,02172	1,0218
60	1,03282	1,0330
80	1,04387	1,0439
100	1,05495	1,0548

Die Kolumne „*D* Mitt. I" enthält die Werte der Mitt. I. Innerhalb der Fehlergrenzen sind beide Werte identisch.

Bei der Berechnung des Clausius-Mossottischen Ausdruckes in Mitt. I entnahm ich die Dichten aus Winkelmanns Handbuch der Physik (1. Auflage) 1. p. 522. Benutzt man jedoch die Zahlen Amagats, so kommt man zu etwas anderen Werten, die sich an jene Boltzmanns[1]) und Klemenčičs[2]) nicht mehr so gut anschließen. Wie aus der nächsten Tabelle ersichtlich, ist $D - 1/\sigma$ von 20—100 Atm. fast konstant, setzt man dessen Wert bei 1 Atm. gleich $576 . 10^{-6}$, so berechnet man daraus $D_0 = 1{,}000536$, während Boltzmann 1,000549, Klemenčič 1,000545 fand. Legt man der Berechnung bei höherem Druck $D_0 = 1{,}000536$ zugrunde, so wird *D* um eine Einheit der letzten Dezimale kleiner:

1) L. Boltzmann, l. c.
2) J. Klemenčič, l. c.

P	D	σ	$\frac{1}{\sigma}\frac{D-1}{D+2}10^6$	$\frac{D-1}{\sigma}10^6$
1	1,000586	0,930	1926	576
20	1,01080	18,74	1916	577
40	1,02171	37,75	1904	576
60	1,03281	56,85	1904	577
80	1,04386	75,88	1900	578
100	1,05494	94,77	1898	580

Für den so berechneten Wert D_0 spricht wieder dessen Übereinstimmung mit dem Quadrate des Brechungsindex. Nach Kayser und Runge[1]) ist für die A-Linie $n = 1,0002905$, für die G-Linie $n = 1,0002962$; daraus wird $n_\infty = 1,0002884$ und $n_\infty^2 = 1,000577$ bei 0°, während $D = 1,000576$ wird.

Was die Fehlerquellen und Genauigkeit der Resultate anbelangt, sei auf Mitt. I verwiesen. Hier soll nur eine Fehlerquelle eingehender besprochen werden, die in Mitt. I nicht erwähnt war, nämlich die Adsorption der Gase an der Oberfläche des Kondensators. Die diesbezüglichen Experimente führten zu dem Ergebnisse — s. w. u. —, daß die erhaltenen Resultate wegen der Adsorption keiner Korrektion bedürfen.

Zur Orientierung über die Menge der adsorbierten Gase kann die Angabe Chappuis'[2]) dienen, wonach 1 m² Glasoberfläche 0,27 cm³ H, 0,35 cm³ Luft adsorbiert. Über Adsorption an Metalloberflächen fand ich keine Daten. Klemenčič[3]) untersuchte den Einfluß der Adsorption in der Weise, daß er die Entfernung der Kondensatorplatten änderte, und zwar von 0,89 mm auf 3,15 mm. In beiden Fällen erhielt er denselben Wert der Dielektrizitätskonstante, woraus er schloß, daß die Adsorption unmerklich sei. Mit Luft und Wasserstoff führte er jedoch die Untersuchung nicht durch.

Über den Einfluß der Adsorption kann man folgende Betrachtung anstellen: Die an der Oberfläche kondensierte Gasschicht habe die Dicke $d/2$ und die mittlere Dielektrizitätskonstante D_k; die Konstante des Gases sei D. Ist die Ent-

1) H. Landolt u. R. Börnstein, l. c.
2) L. Chwolson, Lehrbuch d. Phys. 1. p. 470.
3) I. Klemenčič, l. c.

fernung der beiden Belegungen a, so kann die Kapazität gesetzt werden:

$$C + \frac{FD}{a - d + \frac{d}{D_k}},$$

wo F proportional der Oberfläche der Belegung ist. Bei 1 Atm. kann die Adsorption unbeachtet bleiben. Bringt man den Kondensator aus Luft von 1 Atm. in Vakuum, so ist die Verschiebung der Glasplatte bloß 0,75 mm; sie ist so klein, daß der Einfluß der Adsorption sicher unmerklich ist. Folglich ist bei 1 Atm. die Kapazität $FD_0/a + C$. Wird der Kondensator mit Benzol gefüllt, so ist $d = 0$, demnach die Kapazität $FD_b/a + C$. Ist s die Verschiebung der Glasplatte, ε ein Proportionalitätsfaktor, so wird

$$\varepsilon(s_b - s_0) = \frac{FD_b}{a} - \frac{FD_0}{a},$$

folglich ist $\varepsilon a/F = k$, der Apparatenkonstante (vgl. oben). Ist nun D die Dielektrizitätskonstante des komprimierten Gases, s die in den Tabellen angegebene Verschiebung, so ist

$$k s = \frac{D}{1 - \frac{d}{a}\frac{D_k - 1}{D_k}} - D_0$$

oder, da d/a sehr klein ist,

$$k s = D - D_0 + \frac{d}{a} D \cdot \frac{D_k - 1}{D_k}.$$

Im letzten Gliede kann man $D = 1$ und im Nenner $D_k = 1$ setzen; dann wird

$$k s = D - D_0 + \frac{d}{a}(D_k - 1).$$

Bringt man nun die Belegungen auf die Entfernung a', so hat man

$$k' s' = D - D_0 + \frac{d}{a'}(D_k - 1),$$

folglich

$$k' s' - k s = d(D_k - 1)\left(\frac{1}{a'} - \frac{1}{a}\right).$$

$k' s'$ und $k s$ ist die aus der Verschiebung ohne Rücksicht auf die Adsorption berechnete scheinbare Dielektrizitäts-

konstante. Werden also die Belegungen näher gebracht, so scheint die Konstante zu wachsen, wenn $d(D_k - 1)$ einen merklichen Betrag hat. Dem Ausdruck $d(D_k - 1)$ kann man eine übersichtliche Bedeutung geben. Nach meinen Versuchen ist $D - 1$ proportional der Dichte, also $D_k - 1 = \alpha\,\sigma_k$, wo σ_k die mittlere Dichte, α ein aus den Versuchen bekannter Proportionalitätsfaktor ist; weiter ist $d(D_k - 1) = \alpha\,d\,\sigma_k$. $\frac{1}{2}\,d\,\sigma_k$ ist aber das an der Einheit der Oberfläche adsorbierte Gasquantum. Mißt man demnach a und a', sowie s und s', so kann die Menge des adsorbierten Gases bestimmt werden. Es sei bemerkt, daß im Falle die Oberfläche des Kondensators soviel adsorbiert wie nach Chappuis eine Glasfläche, die Wirkung auf die Dielektrizitätskonstante eben noch nachweisbar wäre.

Ich ließ demnach einen Kondensator anfertigen, dessen Belegungen näher zueinander, nämlich auf 0,5 mm standen. Aus technischen Gründen stellte ich den Kondensator nicht aus Röhren, sondern aus Platten zusammen, und zwar aus 0,5 mm dicken vernickelten Messingplatten. Die Platten waren 4,3 cm breit, 11,8 cm lang. Zwischen die Platten wurden kleine 0,5 mm dicke Glasplättchen von ca. 4 mm² Oberfläche gesetzt. Der Kondensator bestand aus neun Platten; sie waren durch zwei Rahmen zusammengefaßt; mittels Schrauben konnten die Platten fest zusammengepreßt werden (vgl. Fig. 2). Die Glasplättchen lagen gerade in der Richtung zweier gegenüberliegenden Schrauben, so daß die Platten beim Zusammenpressen keine merkliche Deformation erlitten. Der Kondensator kam sodann in eine viereckige Messingschachtel, in welche die beiden Rahmen stramm hineinpaßten. Die eine Belegung war mit der Messingschachtel und der Eisenflasche in leitender Verbindung, die andere mit dem Stahlstift. Die Kapazität war nahe gleich groß wie die des früheren Zylinderkondensators.

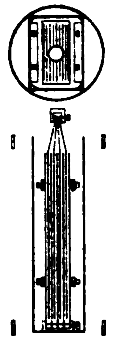


Fig. 2.

Mit diesem Kondensator wurden dieselben Messungen ausgeführt wie früher. Die Apparatenkonstante k wurde vor und nach den Versuchen mit Benzol bestimmt; die vier ersten Messungen gaben $k = 0{,}0007045$, die vier letzten 0,0007047.

In Luft wurden folgende Verschiebungen erhalten:

Druck in Atm.	1	20	40	60	80	100
I. Reihe	0,00	14,75	30,62	46,44	62,42	77,75
II. „	0,00	14,41	30,33	46,12	62,27	77,57
III. „	0,00	14,67	30,55	46,38	62,14	77,41
IV. „	0,00	14,91	30,67	46,42	62,30	77,71
V. „	0,00	14,79	30,68	46,46	62,51	—
Mittel	0,00	14,71	30,57	46,34	62,33	77,61

In der folgenden Tabelle stehen die Werte von ks, der scheinbaren Dielektrizitätskonstante. Diesen gegenüber sind die früher mit dem Zylinderkondensator erhaltenen Werte unter D_z eingetragen.

P	ks	D_z	$(ks-D_z)10^5$
20	1,01090	1,01080	+10
40	1,02207	1,02171	+36
60	1,03319	1,03281	+38
80	1,04445	1,04386	+59
100	1,05523	1,05494	+29

In Wasserstoff wurden ebenso fünf Versuchsreihen ausgeführt. Es wird vielleicht genügen, wenn nur die Mittelwerte der Verschiebungen angegeben werden, dazu die Werte von ks, sowie die früher erhaltenen Werte D_z.

P	s	ks	D_z	$(ks-D_z)\,10^5$
20	6,85	1,00508	1,00500	+ 8
40	13,72	1,00992	1,00986	+ 6
60	20,53	1,01471	1,01460	+11
80	27,16	1,01938	1,01926	+12
100	33,62	1,02394	1,02378	+16

Sowohl in Luft als auch in Wasserstoff gibt also der Plattenkondensator mit 0,5 mm Abstand größere Werte der Dielektrizitätskonstante als der Zylinderkondensator mit 1 mm Abstand der Belegungen.

Die Differenz zeigt keinen sehr regelmäßigen Gang mit wachsendem Druck, was nicht zu verwundern ist, sofern man die Beobachtungsfehler in Betracht zieht. So viel erhellt aber aus den Messungen, daß sie mit wachsendem Druck zunimmt. In erster Annäherung kann man sie dem Drucke proportional setzen, d. h.

$$k s - D_s = c p.$$

Bestimmt man c nach der Methode der kleinsten Quadrate derart, daß $\Sigma(k s - D_s - c p)^2$ ein Minimum wird, so wird $c = 5{,}210^6$ und man erhält folgende ausgeglichene Werte von $k s - D_s$:

P	$(k s - D_s)\, 10^6$
20	+10
40	+21
60	+31
80	+42
100	+52

Ob zwar die Differenz $k s = D_s$ durchwegs positiv ist, konnte sie doch nicht ganz auf Rechnung der Adsorption geschrieben werden. Denn es ist wohl möglich, daß die Platten unter dem hohen Druck kleine unberechenbare Deformationen erlitten; eine Inhomogenität, kleine Krümmungen können wohl bewirken, daß die Platten auch unter allseitig gleichförmigem Druck kleine Deformationen erleiden, die die Kapazität eventuell vergrößern und die Dielektrizitätskonstante scheinbar erhöhen. Deshalb führte ich folgenden Kontrollversuch aus: Dieselben Platten wurden auf 1 mm Abstand gebracht und die Dielektrizitätskonstante von neuem bestimmt. Ist die früher beobachtete Differenz eine Folge der Adsorption allein, so mußte sich jetzt derselbe Wert der Konstante ergeben wie mit dem Zylinderkondensator, dessen Belegungen auch 1 mm Abstand hatten. Spielen auch kleine Deformationen mit, so mußte jetzt die Differenz $k s - D_s$ kleiner ausfallen; wirken nur die Deformationen mit, so mußte die Differenz jetzt auf die Hälfte sinken, da dieselben Deformationen bei doppeltem Abstand nur halb so große Kapazitätsänderungen hervorrufen.

Ich stellte daher die Platten auf 1 mm Abstand, legte kleine 1 mm dicke Glasplättchen dazwischen auf dieselbe Stelle wie früher; die Platten umfaßte derselbe Rahmen, sie kamen in dieselbe Messingschachtel. Die Apparatenkonstante k ergab sich vor den Versuchen zu 0,001322, nach denselben zu 0,001321.

In Luft erhielt ich folgende Verschiebungswerte:

Druck in Atm.	1	20	40	60	80	100
I. Reihe	0,00	7,75	16,14	24,66	33,11	41,21
II. „	0,00	7,77	16,13	24,61	32,96	41.46
III. „	0,00	7,75	16,00	24,50	32,93	41,41
IV. „	0,00	7,88	16,24	24,59	32,93	41,45
V. „	0,00	7,78	16,17	24,61	32,86	41,08
Mittel	0,00	7,79	16,14	24,59	32,96	41,32

Daraus wurde die nächste Tabelle berechnet:

P	ks	D_s	$(ks - D_s)\,10^5$
20	1,01083	1,01080	+03
40	1,02186	1,02171	+15
60	1,03302	1,03281	+21
80	1,04409	1,04386	+23
100	1,05514	1,05494	+20

Gleicht man $ks - D_s$ ebenso aus wie früher, so erhält man:

P	$(ks - D_s)\,10^5$
20	+05
40	+10
60	+16
80	+21
100	+26

Die Differenz $ks - D_s$ ist also jetzt genau die Hälfte der früheren. Daraus folgt nun, daß die beobachtete Differenz zwischen Zylinder- und Plattenkondensator nicht von der Adsorption, sondern von kleinen Deformationen herrühren.

Freilich bleibt es unentschieden, ob nicht die Angaben des Zylinderkondensators auch durch ähnliche Deformationen gefälscht sind. Ich glaube nicht, daß dies der Fall sei; erstens sind die Röhren mit größerer Annäherung als vollkommene Zylinder zu betrachten, als die Platten als vollkommene Ebenen; zweitens hatte die Röhrenwand eine Stärke von 1 mm, die Platten nur 0,5 mm. Es ist wohl anzunehmen, daß die Deformationen des Zylinderkondensators nur Differenzen innerhalb der Fehlergrenzen hervorrufen. Es sei noch bemerkt, daß die Kompressibilität der Röhren unmerklich ist. Somit ist ein Einfluß der Adsorption nicht nachweisbar.

Über die übrigen Fehlerquellen vgl. Mitt. I.

IV. Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff.

Die erhaltenen Resultate konnten zur Untersuchung der Frage benutzt werden, wie sich die Dielektrizitätskonstante eines Gasgemisches aus jener der Bestandteile zusammensetzt. Für Flüssigkeiten ist die Frage öfters untersucht worden (Thwing[1]), Silberstein[2]), Linebarger[3]), Philip[4]), Drude[5])), für Gase meines Wissens noch gar nicht. Zur Untersuchung eignete sich das Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff sehr gut, da die Konstanten der beiden ziemlich verschieden sind. Es wäre vielleicht einfacher gewesen, Wasserstoff mit Luft zu mischen; wegen der Gefahr einer Explosion wurde jedoch davon Abstand genommen.

Der Gang der Versuche war folgender: Die Flasche wurde zuerst mit Wasserstoff bis zu einem bekannten Drucke p_h gefüllt. Dann wurde so viel Stickstoff hinzugepumpt, bis der Druck auf p_g stieg; p_h und p_g wurden gemessen. Die Vermischung war sehr unvollkommen, deshalb wurde nach der Füllung fünf Tage gewartet, und die Messungen erst dann in Angriff genommen. p_g betrug ca. 60 Atm. Nun ließ man

---

1) Ch. P. Twing, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**. p. 286—300. 1894.
2) L. Silberstein, Wied. Ann. **56**. p. 661—679. 1895.
3) C. E. Lineberger, Zeitschr. f. phys. Chem. **20**. p. 131—134. 1896.
4) J. C. Philip, Zeitschr. f. phys. Chem. **24**. p. 18—38. 1897.
5) P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. **23**. p. 267—325. 1897.

von dem Gemische so viel entweichen, daß der Druck auf ca. 40, dann ca. 20, endlich auf 1 Atm. fiel.

Zur Untersuchung der Frage, wie sich die Dielektrizitätskonstante des Gemisches zusammensetzt, mußte der Partialdruck jedes Bestandteiles bekannt sein. Beim größten beobachteten Druck war der Partialdruck des Wasserstoffs unmittelbar gegeben, nämlich p_h, der Druck des Gemisches p_g ebenfalls. Nach dem Gesetze von Dalton wäre der Partialdruck des Stickstoffs

$$p_n = p_g - p_h.$$

Nun zeigen aber selbst die permanenten Gase merkliche Abweichungen vom Daltonschen Gesetz; ich fand jedoch keine Angaben über die Größe derselben bei so hohem Druck. Ich nahm daher Zuflucht zur van der Waalsschen Zustandsgleichung.

Die Zustandsgleichung des Gemisches sei

$$\left(p + \frac{a'}{v^2}\right)(v - b') = 1 + a t.$$

Der Druck wird in Atmosphären gerechnet; Einheit des Volums ist das Volum, welches der Stoff bei 0° und 1 Atm. im Idealgaszustand einnimmt. Für 1 g-Mol. ist die Volumeinheit 22410 cm³.

Es seien a_1, b_1 und a_2, b_2 die Konstanten der beiden Bestandteile; dann ist nach van der Waals[1]):

$$a' = a_1 x^2 + 2 a_{12} x (1 - x) + a_2 (1 - x)^2,$$

$$b' = b_1 x^2 + 2 b_{12} x (1 - x) + b_2 (1 - x)^2,$$

wo x das Mischungsverhältnis ist. a_{12} und b_{12} sind nicht bekannt, wenigstens fand ich keine Experimente zu ihrer Bestimmung. So mußte ich mich mit dem einfacheren Ansatz Berthelots[2]) begnügen, wonach

$$a' = a_1 x^2 + 2 \sqrt{a_1 a_2}\, x (1 - x) + a_2 (1 - x)^2$$

$$b' = b_1 x + b_2 (1 - x).$$

1) Van der Waals, Die Kontinuität usw. II. Teil. 1900.
2) D. Berthelot, Journ. de phys. 8. (3) p. 521—530. 1899.

Will man auf Grund dieser Annahme die Partialdrucke berechnen, so muß vorerst das Mischungsverhältnis x bekannt sein. Dazu gelangt man folgenderweise: In der Flasche wurde Wasserstoff bis zum Druck p_h zusammengedrückt, sagen wir bei 20°; das Volum v_h von 1 g-Mol. H kann aus der Zustandsgleichung des Wasserstoffs berechnet werden. Nun wird so viel Stickstoff hinzugepumpt, daß der Druck auf p_g steigt. Das Volum des zu 1 g-Mol. H hinzugepumpten Stickstoffs ist ebenfalls v_h. Demnach ist im Volum v_h des Gemisches 1 g-Mol. H enthalten. Ist x das Mischungsverhältnis, so will das sagen, daß in 1 g-Mol. Gemisch x Mol. H und $1 - x$ Mol. N enthalten sind, somit ist 1 Mol. H in $1/x$ Mol. Gemisch enthalten. Also besteht das im Volum v_h bei p_g und 20° enthaltene Gemisch aus $1/x$ Mol. und die Zustandsgleichung dieses Quantums wird bei 20°:

$$\left(p + \frac{a'}{x^2 v^2}\right)(x v - b') = 1 + 20\,\alpha\,.$$

Setzt man hierin für a' und b' ihren oben angegebenen Wert, so wird

$$a\left(p_g + \frac{a_1 x^2 + 2\sqrt{a_1 a_2}\,x(1-x) + a_2(1-x)^2}{x^2 v_h^2}\right)$$
$$(x v_h - b_1 x - b_2(1-x)) = 1 + 20\,\alpha\,.$$

Aus dieser nicht sehr angenehmen Gleichung wird x berechnet.

Ist x gefunden, so weiß man, daß das Volum von x Mol. H und $(1 - x)$ Mol. N gleich $x v_h$ ist. Den dazu gehörigen Partialdruck p_n des Stickstoffs liefert dann dessen Zustandsgleichung. Läßt man nun so viel von dem Gemische entweichen, daß der Druck auf p_g' sinkt, so kann man die Druckverminderung dadurch hervorgebracht denken, daß man das ursprüngliche Gemisch isotherm ausdehnen läßt, bis der Druck p_g' wird. Die Zustandsgleichung liefert das dazu gehörige Volum v_g' von 1 Mol. Gemisch. Dasselbe Volum besitzt das in 1 Mol. Gemisch enthaltene x Mol. Wasserstoff und $1 - x$ Mol. Stickstoff; die Zustandsgleichungen dieser Quanta geben dann die entsprechenden Partialdrucke p_h' und p_n'. — Wie man sieht, ist die Berechnung der Partialdrucke ziemlich mühsam. Die Berechnung wurde mit den Werten von a_1, b_1 und a_2, b_2 durch-

geführt, die in Landolt und Börnsteins Tabellen p. 187 enthalten.

Die Resultate von drei Versuchsreihen gibt die nächste Tabelle:

	p_g	p_h	p_n	D beobachtet	D berechnet
I. Reihe	58,5	21,0	36,9	1,0255	1,0254
	39,0	14,0	24,8	1,0172	1,0170
	20,7	7,4	13,3	1,0092	1,0092
	1,0	0,4	0,6	1,0004	1,0004
II. Reihe	60,3	38,0	21,7	1,0211	1,0212
	39,3	24,8	14,3	1,0138	1,0139
	20,8	13,1	7,7	1,0074	1,0074
	1,0	0,6	0,4	1,0004	1,0004
III. Reihe	55,9	38,8	16,6	1,0183	1,0186
	39,8	27,6	11,9	1,0131	1,0133
	20,4	14,2	6,2	1,0068	1,0069
	1,0	0,7	0,3	1,0003	1,0003

Sind D_1 und D_2 die Dielektrizitätskonstanten der Bestandteile bei dem entsprechenden Partialdruck p_h und p_n, so ist der in der Kolumne „D berechnet" angegebene Wert gleich

$$1 + (D_1 - 1) + (D_2 - 1).$$

Aus den Beobachtungen folgt also innerhalb der Fehlergrenzen, daß

$$D_g - 1 = (D_1 - 1) + (D_2 - 1),$$

wo D_g die Konstante des Gemisches ist.

Das Resultat kann so ausgesprochen werden: die dielektrische Polarisation des Gemisches ist gleich der Summe der Polarisationen der Bestandteile.

Wird der Kondensator bei konstanter Potentialdifferenz aus dem Vakuum in das Gemisch gebracht, so ändert sich seine Energie proportional zu $D_g - 1$. Demnach kann man auch sagen: Die Energieänderung durch das Gemisch ist gleich der Summe der Energieänderungen durch die Bestandteile.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Dielektrizitätskonstante des Wasserstoffs und Stickstoffs bei 20° von 20 Atm. bis 100 Atm. Druck bestimmt und folgende Werte gefunden:

P	*H*	*N*
20	1,00500 ± 0,00005	1,01086 ± 0,00010
40	1,00986 ± 0,00006	1,02185 ± 0,00010
60	1,01460 ± 0,00008	1,03299 ± 0,00015
80	1,01926 ± 0,00010	1,04406 ± 0,00016
100	1,02378 ± 0,00010	1,05498 ± 0,00017

2. Die Dielektrizitätskonstante der Luft wurde von neuem gemessen von 20 Atm. bis 100 Atm.; bei 19° ergaben sich folgende Werte:

P	Luft
20	1,01080 ± 0,00011
40	1,02171 ± 0,00013
60	1,03281 ± 0,00013
80	1,04386 ± 0,00015
100	1,05494 ± 0,00016

3. Durch Extrapolation aus dem bei höherem Druck gefundenen konstanten Werte von

$$\frac{D-1}{\sigma} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\sigma}\frac{D-1}{D+2}$$

konnte der Wert der Dielektrizitätskonstante bei 1 Atm. und 0° abgeleitet werden, der mit dem Quadrate des Brechungsindex für unendlich lange Wellen übereinstimmt, wie folgende Tabelle zeigt:

	D	n_∞^2
H	1,000273	1,000273
N	1,000581	1,000580
Luft	1,000576	1,000577

4. Der Clausius-Mossottische Ausdruck

$$\frac{1}{\sigma}\frac{D-1}{D+2}$$

ist konstant bis 100 Atm.

5. Die Dielektrizitätskonstante eines Gemisches von Wasserstoff und Stickstoff setzt sich aus jenen der Bestandteile folgendermaßen zusammen: Die dielektrische Polarisation des Gemisches ist gleich der Summe der Polarisationen der Bestandteile:

$$D_g - 1 = (D_1 - 1) + (D_2 - 1).$$

(Eingegangen 15. März 1908.)

4. *Über absolute Messungen der Schallintensität. Die Rayleighsche Scheibe; von W. Zernov.*

(Zweite Mitteilung.)

Lord Rayleigh[1]) hat eine Methode angegeben, die Intensität der Schwingungen durch die drehenden Kräfte zu messen, mit welchen diese Schwingungen eine kreisrunde Scheibe ihrer Wellenebene parallel zu stellen suchen; relative Schallintensitätsmessungen mit der Rayleighschen Scheibe wurden von Grimsehl[2]) und von Lebedew[3]) ausgeführt.

W. König[4]) hat den Fall der Rayleighschen Scheibe theoretisch untersucht, indem er die drehenden Kräfte berechnete, welche eine strömende reibungslose Flüssigkeit auf ein ruhendes starres abgeplattetes Rotationsellipsoid ausübt, wenn die Rotationsachse desselben einen Winkel ϑ mit der Richtung der Strömung bildet. Ist die Strömung eine einfache Sinusschwingung, so ist der Mittelwert des drehenden Momentes M für die Dauer einer Schwingung dem Mittelwert des Geschwindigkeitsquadrates der Strömung direkt proportional (l. c. p. 58). Bezeichnen wir durch w die Maximalgeschwindigkeit der Flüssigkeit, wo $w = \pi A n$ ist (worin A die ganze Schwingungsamplitude und n die Anzahl der ganzen Schwingungen pro Sekunde bedeutet), so ist das drehende Moment M (l. c. p. 49 und 50)

$$M = K \frac{\mu w^2}{2} a^3 c \sin 2\vartheta = K \frac{\mu \pi^2 A^2 n^2}{2} a^3 c \sin 2\vartheta;$$

hierin bedeutet:

μ = die Dichte der Luft,
a = die große Halbachse des Ellipsoids,
c = die kleine Halbachse (Rotationsachse) des Ellipsoids.

---

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **14.** p. 186. 1882; Scientif. Papers **2.** p. 132.

2) E. Grimsehl, Wied. Ann. **34.** p. 1028. 1888.

3) P. Lebedew, Wied. Ann. **62.** p. 163. 1897.

4) W. König, Wied. Ann. **43.** p. 43. 1891.

Setzen wir

$$\frac{a^2 - c^2}{a^2} = \varepsilon^2,$$

so ist die Konstante K

$$K = 2\pi \frac{\varepsilon^3}{(1+\varepsilon^2)\operatorname{arctg}\varepsilon - \varepsilon} \cdot \frac{(1+\varepsilon^2)\operatorname{arctg}\varepsilon - \varepsilon - \frac{2}{3}\varepsilon^3}{(1-\varepsilon^2)\operatorname{arctg}\varepsilon - \varepsilon - 2\varepsilon^3}.$$

Für eine kreisrunde Scheibe, welche man in erster Annäherung als ein sehr stark abgeplattetes Rotationsellipsoid auffassen kann, setzt W. König für das drehende Moment M' den angenäherten Wert (l. c. p. 58)

$$M' = \frac{2}{3}\mu\, w^2 a^3 \left(1 - 0{,}2977\frac{c}{a}\right)\sin 2\vartheta$$

$$= \frac{2}{3}\mu\, \pi^2 A^2 n^2 a^3 \left(1 - 0{,}2977\frac{c}{a}\right)\sin 2\vartheta.$$

Bezeichnen wir durch E die gesamte Energiedichte der Schallbewegung (in Ergs pro Kubikzentimeter)

$$E = \frac{\mu\, \pi^2 A^2 n^2}{2},$$

so wird diese Energiedichte der fortschreitenden Schallwelle durch die drehenden Momente M bzw. M' gemessen

(I) $$E = \frac{M}{K a^2 c \,.\, \sin 2\vartheta},$$

(II) $$E = \frac{3 M'}{4 a^3 \left(1 - 0{,}2977\frac{c}{a}\right)\sin 2\vartheta}.$$

Die angeführten Ausdrücke gelten für reibungslose Flüssigkeiten; Versuche, welche W. König[1]) selbst unternommen hat, um die Ergebnisse seiner Theorie an stationären Gasströmungen zu prüfen, haben zu keinem entscheidenden Resultate geführt.

Die vielseitigen Anwendungen, welchen die Rayleighsche Scheibe für absolute und relative Schallintensitätsmessungen fähig ist, veranlaßten mich, anschließend an meine[2]) früheren Untersuchungen, die drehenden Kräfte, welche schwingende Luftmassen auf Rotationsellipsoide und auf kurze (scheibenförmige) Zylinder ausüben, experimentell absolut zu messen, um die Königsche Theorie zu prüfen und eine Rayleighsche Scheibe zu bauen, welche empfindlich genug ist, um Schall-

1) W. König, Wied. Ann. 50. p. 639. 1893.
2) W. Zernov, Ann. d. Phys. 21. p. 131. 1906.

intensitätsmessungen der menschlichen Stimme im absoluten Maße zu gestatten.

I. Die Versuchsanordnung.

Um Luftschwingungen von konstanter, genau meßbarer Amplitude zu erzeugen, wurde ein zylindrischer Hohlkörper C (Fig. 1) an die Zinke einer schweren elektromagnetisch erregten Stimmgabel befestigt: die Luftmasse im Innern des Zylinders schwingt mit derselben Amplitude wie das zylindrische Gefäß C selbst, und die Amplitude des letzteren kann leicht an einem daran befestigten Maßstabe M abgelesen werden. Ist die Schwingungszahl der Stimmgabel bekannt, so läßt sich hieraus auch die Maximalgeschwindigkeit der Luft und die ihr zukommende gesamte Energiemenge E pro Volumeinheit

$$E = \frac{\mu w^2}{2} = \frac{\mu \pi^2 A^2 n^2}{2}$$

berechnen.

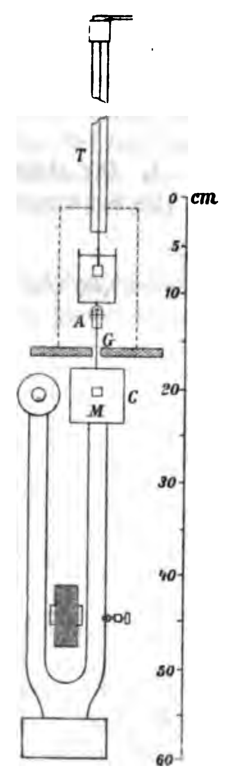


Fig. 1.

Auf einem dünnen Glasstabe G hängt im Innern des Zylinders C das zu untersuchende Rotationsellipsoid; der Glasstab G geht durch einen Schlitz im oberen Teile des Zylinders C frei durch und hängt an einem Torsionsfaden T; der Ablesespiegel A gestattet das auftretende Drehmoment zu messen. Aus den Abmessungen des Rotationsellipsoides und dem gemessenen Drehmomente läßt sich die Energiedichte der schwingenden Luft nach der Formel von W. König berechnen und mit der aus der Schwingungsamplitude des Zylinders C ermittelten vergleichen.

Bei diesen Versuchen befindet sich das Rotationsellipsoid in einer schwingenden Luftmasse, welche durch die Zylinderwände begrenzt ist; um den Einfluß der Abmessungen des Zylinders auf das beobachtete Drehmoment zu ermitteln, wurden Versuche mit verschieden großen Zylindern gemacht, die Re-

sultate durch eine empirische Formel ausgedrückt, mit deren Hilfe das Drehmoment für den Fall eines unendlich großen Zylinders ermittelt werden konnte.

Für Beobachtungen, bei welchen es nur auf relative Größen der Drehmomente ankam, erwies sich als zweckmäßig, die Konstanz der Stimmgabelschwingungen durch eine Rayleighsche Hilfsscheibe zu beobachten: auf der Stimmgabelzinke, welche den ersten Hohlzylinder trug, war ein zweiter Hohlzylinder befestigt, in welchem sich die Hilfsscheibe befand, deren Ablenkung durch Regulierung des Erregerstromes der Stimmgabel auf einem konstanten Wert gehalten wurde.

II. Die Apparate.

1. *Die elektromagnetische Stimmgabel* von R. König hatte ca. 128 Schwingungen[1]) und wurde (Fig. 2) unter Einschaltung eines fein regulierbaren Widerstandes *R* von der Akkumulatorenbatterie des Instituts in Abzweigung angetrieben.

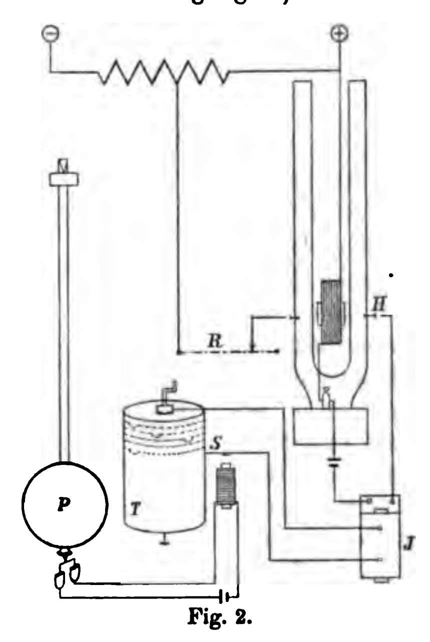


Fig. 2.

Um die Schwingungszahl der Gabel bestimmen zu können, diente in üblicher Weise ein kleines Induktorium *J*, dessen Primärstrom durch einen Hilfskontakt *H* bei jeder Schwingung der Gabel unterbrochen wurde; die Klemmen der Sekundärwickelung des Induktoriums waren mit einer isolierten Spitze *S* und mit der rotierenden berußten Trommel *T* eines Chronographen verbunden, jede Stromunterbrechung wurde durch einen Funken auf der Trommel *T* vermerkt, auf welche die Zeichen eines Sekunden-

1) Die mit zwei Zylindern und Gegengewichten belastete Stimmgabel machte ca. 91,5 Schwingungen.

pendels P durch elektromagnetische Ablenkungen der Spitze S registiert wurden. Die Bestimmungen konnten auf $\pm 0{,}1$ Schwingungen genau gemacht werden.

Um die Schwingungsamplitude bestimmen zu können, trug jeder Zylinder C (Fig. 1) auf der Vorderseite einen Maßstab, welcher auf einem spiegelnden Metallplättchen eingeritzt war; bei starker seitlicher Beleuchtung erscheinen im Mikroskop die Teilstriche als äußerst feine, grell leuchtende Linien auf vollkommen schwarzem Hintergrunde. Wird die Stimmgabel erregt und die Stromstärke durch Regulierung des Widerstandes R (Fig. 2) vergrößert, so verbreitern sich diese Linien zu Banden, und die Amplitude, bei welcher zwei benachbarte Banden sich eben berühren, kann mit großer Schärfe beobachtet und durch Nachregulieren konstant gehalten werden. Amplituden von 1,0 mm bzw. 2,0 mm können leicht auf 0,01 mm konstant gehalten werden.

2. *Die Zylinder*, welche auf die Stimmgabelzinke befestigt werden konnten, waren einander geometrisch gleich (Durchmesser = Länge).

Zylinder	Innendimensionen (Durchmesser = Länge)
Nr. I	63,5 mm
„ II	51,5 „
„ III	44,5 „
„ IV	39,5 „
„ V	35,0 „

Die Träger TT der Zylinder waren so bemessen, daß die Entfernung A (Fig. 3) der Zylinderachsen von der Stimmgabelzinke für alle gleich war; durch aufgelötete Metallmassen MM waren auch die Gesamtmassen sämtlicher Zylinder gleich gemacht. Durch einen Schlitz im oberen Teile des aufgesetzten Zylinders wurde der Versuchskörper eingeführt und dann der Schlitz bis auf eine kleine Öffnung für den Glasstab G (Fig. 1) mit Papier PP zugeklebt.

Um drehende Schwingungen der Stimmgabelzinke, welche den Versuchszylinder trug, zu vermeiden, wurde der zweite

Zylinder *H* für die Hifsscheibe den Dimensionen und der Masse nach dem Zylinder II gleich gemacht.

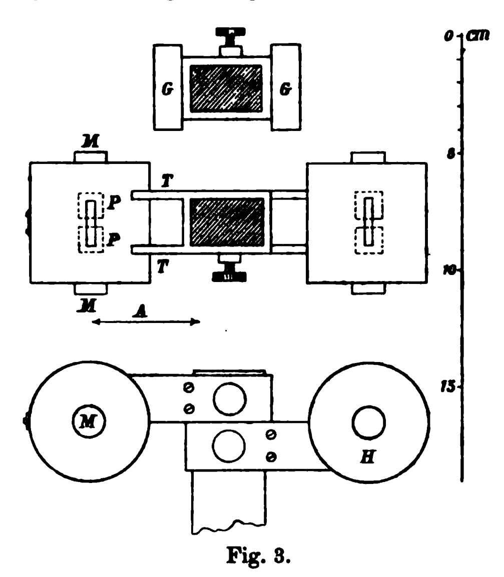


Fig. 3.

Die andere Zinke der Stimmgabel trug ein entsprechendes Gegengewicht *G G*.

3. *Die Rotationsellipsoide und die Scheiben* waren alle aus Messing gedreht (Fig. 4). Die Dimensionen waren die folgenden:

		Gr. Halbachse	Kl. Halbachse
Nr. 1	Rotationsellipsoid	$a_1 = 0{,}520$ cm	$C_1 = 0{,}097$ cm
„ 2	„	$a_2 = 0{,}501$ „	$C_2 = 0{,}249$ „
		Halbmesser	Halbe Dicke
„ 3	Zylindr. Kreisscheibe	$r_3 = 0{,}505$ cm	$e_3 = 0{,}018$ cm
„ 4	„ „	$r_4 = 0{,}488$ „	$e_4 = 0{,}054$ „
„ 5	„ „	$r_5 = 0{,}250$ „	$e_5 = 0{,}010$ „

1 2 3 4 5

Fig. 4.

Als Halter dienten dünne Glasstäbe, welche bei den Rotationsellipsoiden durch die große Achse gingen, bei den zylindrischen Kreisscheiben auf dem Durchmesser aufgekittet waren.

4. *Die Torsionsvorrichtung* (Fig. 5) bestand aus einem Metallrahmen *MM*, der an einem Platindraht *D* hing und zur Dämpfung der Schwingungen eine Schaufel *P* trug, welche sich in einem mit Schmieröl gefüllten Gefäß *Q* bewegte. Bei Messungen mit Rotationsellipsoiden und Scheiben von 1 cm Durchmesser war der Torsionsdraht 70 cm lang und 0,1 mm dick, während für die kleine Scheibe (Nr. 5) ein Torsionsdraht von 35 cm Länge und 0,05 mm Dicke verwendet wurde; im letzten Falle wurde die Beobachtung ohne Öldämpfung gemacht und die Ablenkung aus Schwingungen bestimmt.

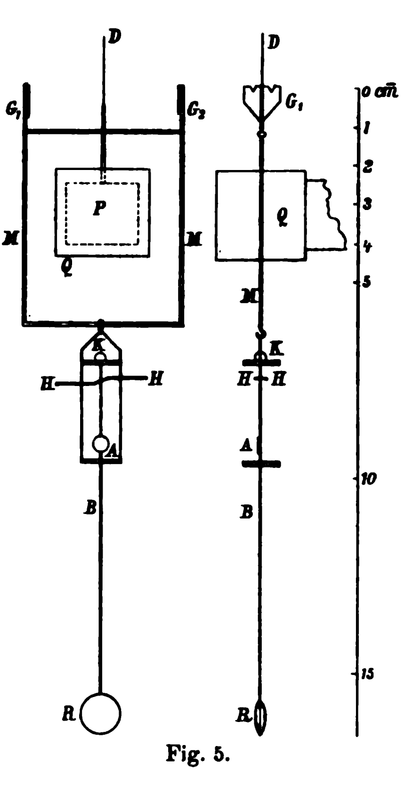


Fig. 5.

Um die Achse des Rotationsellipsoides *R* genau unter 45° zur Schwingungsrichtung der Zylinderachse einstellen zu können, konnte der Glasstab *B* mit Hilfe des Hebels *HH* in bezug auf den Rahmen *MM* gedreht und mit etwas Klebwachs bei *K* fixiert werden.

Um die Richtkraft der Torsionsaufhängung aus Schwingungsbeobachtungen genau genug bestimmen zu können, wurden zwei Kupferstäbe ($l_1 = 12{,}0$ cm; $d_1 = 0{,}20$ cm; $m_1 = 3{,}151$ g bzw. $l_2 = 12{,}0$ cm; $d_2 = 0{,}075$ cm; $m_2 = 0{,}455$ g), welche in der Mitte Marken trugen, so auf die Gabel G_1 und G_2 gelegt, daß die Marken auf $\pm 0{,}2$ mm genau den Torsionsdraht einschlossen.

Durch Schutzhüllen war das ganze System vor Luftströmungen geschützt.

III. Die Vorversuche.

Die Vorversuche bezogen sich auf die Abhängigkeit des drehenden Momentes von dem Winkel ϑ, von den Dimensionen der schwingenden Zylinder und von den Schwingungsamplituden.

1. Um den Winkel ϑ zwischen der Rotationsachse der Rayleighschen Scheibe und der Schwingungsrichtung der Luft verändern zu können, wurde die Stimmgabel und das Mikroskop auf ein schweres, um eine vertikale Achse drehbares Gestell so befestigt, daß diese Drehachse in die Verlängerung des Torsionsdrahtes fiel: durch Drehen des Gestelles konnte die Schwingungsrichtung des Zylinders unter beliebigen Winkeln ϑ im Bereiche von 180° eingestellt werden; der

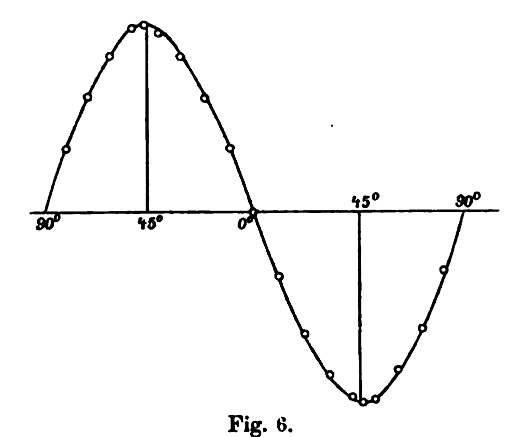


Fig. 6.

Drehungswinkel wurde in bezug auf die *abgelenkte* Scheibe gemessen. Bei diesen Messungen besorgte ein zweiter Beobachter die mikroskopische Ablesung und das Konstanthalten der Schwingungsamplitude. Es wurden das Rotationsellipsoid Nr. 1 und die Scheibe Nr. 3 in den Zylindern Nr. I und Nr. V untersucht. In allen Fällen wurden Maximalausschläge von entgegengesetztem Vorzeichen der Formel von W. König entsprechend für zwei Lagen gefunden, welche innerhalb der Ver-

suchsfehler von $\pm 2^{\circ}$ einen Winkel von 90° einschlossen; Fig. 6 gibt eine Versuchsreihe wieder, indem als Ordinaten die Ausschläge, als Abszissen die Winkel aufgetragen sind; die ausgezogene Sinuskurve schmiegt sich den Beobachtungen in befriedigender Weise an.

2. Um den Einfluß der Dimensionen der angewandten Zylinder auf die Größe des drehenden Momentes feststellen zu können, wurden die Versuche mit verschiedenen Zylindern (I, II, III, IV und V) für das Rotationsellipsoid Nr. 1 und die Kreisscheibe Nr. 5 gemacht, indem die Konstanz der Stimmgabelamplitude durch die Hilfsscheibe kontrolliert wurde.

Um das Ellipsoid Nr. 1 bzw. die Kreisscheibe Nr. 5 genau unter 45° zur Schwingungsrichtung des Zylinders einstellen zu können, wurden dieselben angenähert unter 45° eingestellt, die Nullage auf der Skala und der entsprechende Ausschlag gemessen; hierauf wurde der Träger *B* (Fig. 5) mittels des

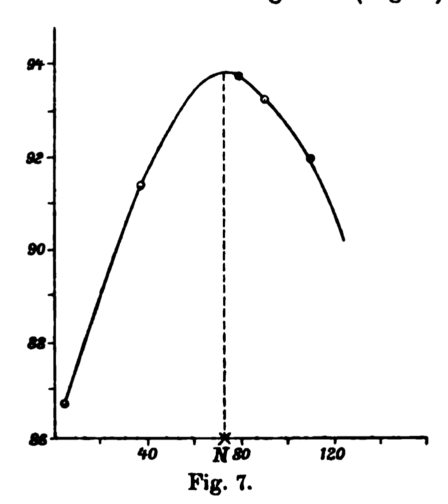


Fig. 7.

Hebels *HH* etwas nach der einen oder nach der anderen Seite gedreht, die Kugel *K* mit Klebwachs fixiert und für diese neue Stellung die Nullage und der entsprechende Ausschlag gemessen. Die Ausschläge für verschiedene Nullagen wurden (Fig. 7) graphisch aufgetragen und die Nullage *N* ermittelt, welcher der Maximalausschlag, d. h. die Stellung der *abgelenkten*

Scheibe um 45° zur Richtung der Luftschwingung, entspricht.

Bezeichnen wir durch x das Verhältnis des Durchmessers d der Rayleighschen Scheibe zum inneren Durchmesser D des Zylinders $x = d/D$, so lassen sich die beobachteten Drehmomente J durch eine empirische Formel

$$J = 1 + \frac{a}{x^2} + \frac{b}{x^4},$$

wo die Konstanten $a = 1,20$ und $b = -5,84$ zu setzen sind, gut darstellen; in Fig. 8 sind die beobachteten Punkte für

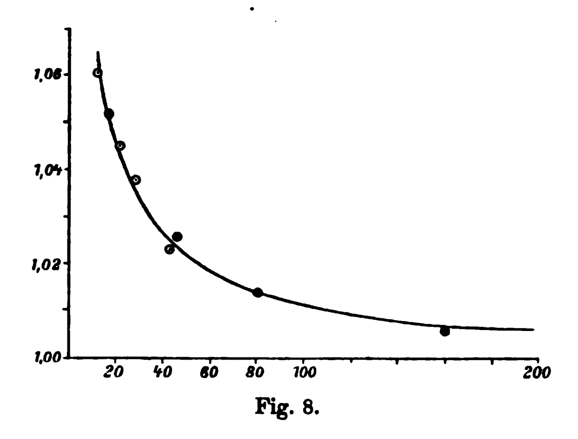


Fig. 8.

Nr. 1 und Nr. 5 und die berechnete Kurve J dargestellt. Aus der Fig. 8 ist ersichtlich, daß für den Zylinder Nr. I und ein Rotationsellipsoid von 1 cm Durchmesser die Drehmomente etwa 2,5 Proz. größer sind als für einen unendlich großen Zylinder; diese Korrektion muß bei den absoluten Messungen berücksichtigt werden.

3. Die Beziehung des drehenden Momentes zur Amplitude wurde ermittelt, indem die Maximalausschläge des Rotationsellipsoids Nr. 1 im Zylinder Nr. I für die Schwingungsamplituden 1,00 mm; 1,25 mm; 1,50 mm; 1,75 mm und 2,00 mm gemessen wurden; in Fig. 9 sind als Abszissen die Quadrate der Amplituden und als Ordinaten die gemessenen Drehmomente aufgetragen; diese Drehmomente erwiesen sich den

Quadraten der Schwingungsamplituden direkt proportional, wie es die Formel von W. König verlangt.

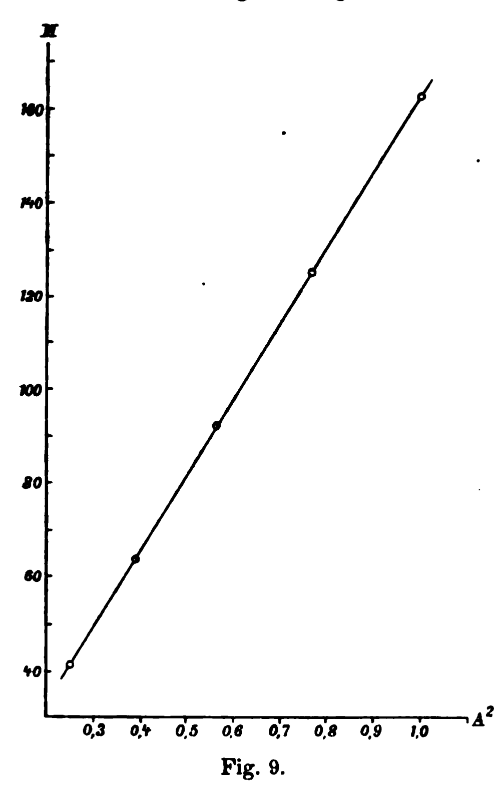


Fig. 9.

IV. Absolute Messungen.

Die Bestimmung der Richtkraft wurde aus Schwingungsbeobachtungen abgeleitet.

Das Trägheitsmoment K_0 des zylindrischen Kupferdrahtes, desse Masse m, Länge l und Halbmesser r ist[1]) in bezug auf den Kreisdurchmesser im Schwerpunkte

$$K_0 = m\left(\frac{l^2}{12} + \frac{r^2}{4}\right).$$

Das Trägheitsmoment K zweier Zylinder, deren hori-

1) F. Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik. 10. Aufl. 1905. p. 117.

zontale Achsen von der vertikalen Drehachse den Abstand a haben, ist

$$K = 2\,m\left(\frac{l^2}{12} + \frac{r^2}{4} + a^2\right).$$

Da der Abstand $a = 0{,}263$ cm, so ergibt sich das Trägheitsmoment für das erste und das zweite Paar Kupferdrähte

$$K_1 = 76{,}05 \text{ g-cm}^2 \quad \text{bzw.} \quad K_2 = 10{,}98 \text{ g-cm}^2.$$

Die Richtkraft des Torsionsfadens wurde aus der halben Schwingungsdauer t_1 des unbelasteten Systems und der halben Schwingungsdauer t_2 des Systems bei der Belastung mit dem Trägheitskörper K berechnet

$$D = \pi^2 \frac{K}{t_2^2 - t_1^2}.$$

Die Schwingungsdauern wurden mit Hilfe eines Chronometers gemessen.

Es möge hier ein Beobachtungsprotokoll für das Rotationselypsoid Nr. 1 im Zylinder Nr. I angeführt werden. Die Energiedichte der schwingenden Luft wurde einmal aus der mikroskopisch gemessenen Schwingungsamplitude und der gemessenen Schwingungszahl des Zylinders, das andere Mal aus der Torsionskraft und den Dimensionen des Rotationsellipsoids nach der Formel von W. König berechnet.

1. Gemessen: Barometerstand $= 747$ mm
   „ Temperatur $= 19{,}5^{\circ}$
   „ Luftfeuchtigkeit $= 50$ Proz.

   Berechnete Dichte der Luft $\mu = 0{,}001181$

   Gemessen: Schwingungsamplitude $A = 0{,}150$ cm
   „ Schwingungszahl $n = 91{,}5$ pro sec

   Berechnete Energiedichte E_A der schwingenden Luft

$$E_A = \frac{\mu\,\pi^2 A^2 n^2}{2} = 1{,}098 \text{ Ergs/ccm.}$$

2. Gemessen: Schwingungsdauern
   Unbelastetes System . $t_1 = 3{,}77$ sec
   Belastet mit K_1 . . . $t_2' = 9{,}60$ „
   Belastet mit K_2 . . . $t_2'' = 5{,}04$ „

   Berechnete Direktionskraft $\begin{cases} D_1 = 9{,}62 \text{ Dynes/cm} \\ D_2 = 9{,}71 \quad „ \end{cases}$

   Mittelwert $D = 9{,}67$ Dynes/cm

Gemessen:	Ablenkung	81,4 Skt.
	Skalenabstand . . .	2049 „
Berechnet:	Drehungswinkel	$W = 0{,}01985$
„	Drehmoment $M = DW$	$= 0{,}1919$

Da die Beobachtungen mit dem Zylinder Nr. I gemacht wurden, so war M größer als für eine unendlich ausgedehnte schwingende Masse; die Korrektion beträgt (s. oben) 2,5 Proz.; mithin ist das reduzierte Moment $M_0 = 0{,}1872$.

Die nach der Formel von W. König berechnete Konstante K aus den Dimensionen des Rotationsellipsoids Nr. 1 ist $K = 6{,}495$.

Die nach W. König berechnete Energiedichte E der schwingenden Luft

$$E_M = \frac{M}{K a^2 c \sin 2\vartheta} = 1{,}10 \text{ Ergs/ccm}.$$

Das Verhältnis

$$\frac{E_A}{E_M} = 0{,}998 .$$

Für das Rotationsellipsoid Nr. 1 mögen hier die Resultate von fünf unabhängigen Versuchsreihen angeführt werden.

E_A	E_M	$\frac{E_A}{E_M}$
1,098	1,084	1,013
1,098	1,100	0,998
1,100	1,104	0,996
1,094	1,106	0,989
1,098	1,094	1,004

Durch äußere Umstände war ich leider gezwungen, die weiter folgenden definitiven Messungen auf eine kleine Zahl zu beschränken; sie ergaben aber alle einen gleichen Genauigkeitsgrad.

Für das Rotationsellipsoid Nr. 2 wurde gefunden

E_A	E_M	$\frac{E_A}{E_M}$
1,100	1,106	0,995

Hieraus folgt, daß *die Formel von W. König für Rotationsellipsoide in schwingender Luft innerhalb der Versuchsfehler von 0,5 Proz. vollkommen bestätigt wird.*

Für kreisrunde Scheiben gibt die angenäherte Formel von W. König Abweichungen, welche für praktisch vorkommenden Dicken außerhalb der Beobachtungsfehler liegen, wie es die Tabelle zeigt:

Nr.	E_A	$E_{M'}$
3	1,100	1,208
4	1,068	1,321

Um die Vorteile, welche Kreisscheiben gegenüber den schwer herzustellenden Rotationsellipsoiden bei den Messungen bieten, ausnützen zu können, habe ich eine *empirische* Formel aufgestellt, welche die Beobachtungen mit den Kreisscheiben widergibt

$$\text{(III)} \qquad E = \frac{6\,M'}{D^3\left(1 + A\frac{d}{D} + B\frac{d^2}{D^2}\right)\sin 2\,\vartheta},$$

worin D den Durchmesser und d die Dicke der Scheibe bedeuten; A und B sind Konstanten

$$A = \quad 2{,}782$$
$$B = -\,9{,}052\,.$$

Für unendlich dünne Kreisscheiben stimmt diese empirische Formel mit der von W. König überein.

V. Absolute Messungen der Schallintensität der menschlichen Stimme.

Aus den oben angeführten Versuchen geht zur Genüge hervor, daß die Rayleighsche Scheibe für absolute Schallintensitätsmessungen sehr gut geeignet ist, um so mehr sie gestattet, wie W. König (l. c. p. 59) es hervorgehoben hat, solche Messungen sowohl unabhängig von der Klangfarbe als auch für kurzdauernde Schallimpulse (nach der ballistischen Methode) ausführen zu können.

Um die Abmessungen der Rayleighschen Scheibe zu finden, bei welchen das Instrument am empfindlichsten ist, mögen folgende Überlegungen dienen.

Die halbe Schwingungsdauer t der Rayleighschen Scheibe ist durch die Richtkraft Q des Torsionsfadens und das Trägheitsmoment G der Scheibe gegeben

$$t = \pi \sqrt{\frac{G}{Q}}.$$

Für geometrisch ähnliche Scheiben, welche aus demselben Stoff hergestellt sind, wächst die Masse mit der dritten Potenz des Halbmessers a und das Trägheitsmoment G somit mit der fünften Potenz

$$K = P a^5,$$

wo P eine von der Form und dem Material der Scheibe abhängige Konstante ist.

Das drehende Moment M für eine bestimmte Energiedichte wächst bei derselben geometrischen Form mit der dritten Potenz derLeardimensionen

$$M = T . a^3,$$

wo T ein Konstante ist.

Die Empfindlichkeit S der Rayleighschen Scheibe für eine bestimmte Energiedichte ist durch das Verhältnis von M zu Q gegeben

$$S = \frac{M}{Q} = \frac{T . a^3 t^2}{\pi^2 G} = \frac{T}{\pi^2 P} \frac{t^2}{a^2}.$$

Hieraus ist ersichtlich, daß man bei einer vorgeschriebenen Schwingungsdauer die Rayleighsche Scheibe so klein nehmen soll, wie es praktisch nur zulässig ist: als empfindlichste Scheibe erweist sich somit ein kleiner Galvanometerspiegel von ca. 3 mm Durchmesser, welcher an einem feinen Quarzfaden aufgehängt ist.

Aus Fig. 10 ist die Anordnung ersichtlich: auf einem hohen Fuß F ist eine Messingscheibe S_1 befestigt, welche zwei Stützen T_1 und T_2 und eine zweite Messingscheibe S_2 trägt. An einem dünnen Quarzfaden hängt ein Galvanometerspiegel R, auf dessen Rückseite eine sehr kleine Magnet-

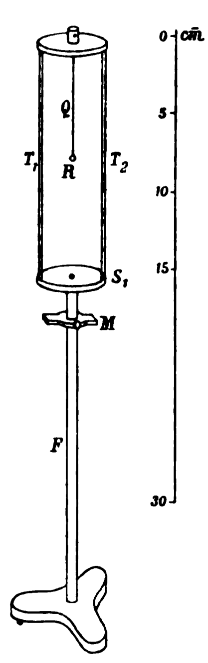


Fig. 10.

nadel aufgeklebt ist; durch den verstellbaren Magneten *M* kann der Spiegel auf beliebige Schwingungsdauern eingestellt werden. Um die Rayleighsche Scheibe vor Luftströmungen zu schützen, ist über die Scheiben S_1 und S_2 dichte *schwarze* Gaze gespannt, durch welche hindurch die Ablesungen noch hinreichend gut gemacht werden können.

Der Durchmesser des Spiegels hatte 3 mm, seine Masse war 0,004 g, seine halbe Schwingungsdauer 2,28 Sek. Bei einem Skalenabstande von 1230 Skt. entsprechen die dauernden Ablenkungen von 100 Skt. einer Energiedichte von 3.10^{-4} Ergs pro ccm.

Lautes Schreien und kräftiges Singen in 2 m Entfernung der Rayleighschen Scheibe vom Munde ergaben für einzelne Personen Größen der ersten Ablenkung, welche zwischen 20 Skt. und 140 Skt. lagen und Energiedichten von 0,3 bis $2,0 . 10^{-4}$ Ergs pro ccm entsprachen.

Zum Schluß erlaube ich mir Hrn. Prof. Dr. P. Lebedew für die Anregung und die Leitung dieser Untersuchung, Hrn. H. Port für die freundliche Unterstützung bei mikroskopischen Ablesungen, als auch Hrn. Prof. Dr. A. Sokolow und Hrn. Direktor der Ohrenklinik Dr. S. v. Stein für die geliehenen Apparate meinen Dank auszusprechen.

Moskau, Physik. Institut der Universität, im März 1908.

(Eingegangen 18. März 1908.)

5. *Zur Kinetik und Thermodynamik der Gemische;* *von Hans Happel.*

Nachdem namentlich durch die theoretischen und experimentellen Arbeiten der Holländer[1]) die wichtigsten thermodynamischen Eigenschaften der Gemische zweier Substanzen erforscht sind, dürfte die Frage nach der Zustandsgleichung binärer Gemenge vielleicht nicht ohne Interesse sein. Bekanntlich hat van der Waals seine Zustandsgleichung auf ein Gemisch erweitert und H. A. Lorentz[2]) gab eine strenge Begründung der Volumkorrektion, wobei er sich aber nur auf die erste Annäherung beschränkte. Wir werden im folgenden namentlich die Volumkorrektion in anderer Weise ermitteln und einen genaueren Wert dafür berechnen, so daß die so erhaltene Zustandsgleichung selbst noch bei Volumina, die fast gleich dem kritischen sind, gültig sein muß, vorausgesetzt, daß die zugrunde gelegten Voraussetzungen, welche sich bis jetzt bei einatomigen Stoffen gut bewährt haben, richtig sind. Im zweiten Teil der Arbeit werden wir die Fundamentalsätze der van der Waalsschen Theorie der binären und ternären Gemenge, nämlich die Bedingungen für das Gleichgewicht koexistierender Phasen[3]), in anderer und anschaulicher Weise ableiten. Zum Schluß gehen wir auf die Frage nach der Gestalt der praktischen Isothermen solcher binären Gemische ein, die im flüssigen Zustand nicht in allen Verhältnissen mischbar sind.

---

1) Vgl. J. D. van der Waals, Kontinuität d. gasf. u. flüss. Zustandes II. Teil. 1900; ferner J. P. Kuenen, Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen (Handbuch d. angew. physik. Chem. 4. 1906). Hier findet man ausführliche Literaturangaben.

2) H. A. Lorentz, Wied. Ann. 12. p. 127. 1881.

3) J. D. van der Waals, l. c. p. 6 u. 7; J. P. Kuenen, l. c. p. 31 und 32.

I. Zur Zustandsgleichung eines binären Gemisches einatomiger Gase.

Wir denken uns eine Mischung zweier Gase, deren Moleküle wir als elastische Kugeln voraussetzen. Die von den Molekülen ausgeübten Kräfte sollen sich wie bei van der Waals im Innern aufheben, so daß nur am Rande der Kohäsionsdruck wirksam bleibt. Im Falle eines einzelnen und einatomigen Stoffs haben sich diese Voraussetzungen gut bewährt[1]), wir dürfen daher vermuten, daß sie auch für ein Gemisch zweier einatomigen Substanzen zutreffend sind. Zur Ableitung der Beziehung zwischen dem Druck p, dem Gesamtvolumen V und der absoluten Temperatur T dient die Virialgleichung[2]), welche sich für ein Gemisch folgendermaßen schreibt:

$$(1)\quad \left\{ \begin{aligned} p\,V = \frac{(N_1 + N_2)\mu_1 \overline{c_1^2}}{3} &+ \tfrac{1}{3}\sum\sum r_{hk} f_{hk}(r_{hk}) \\ &- \tfrac{1}{3}\sum\sum r_{hk} F_{hk}(r_{hk}). \end{aligned} \right.$$

Hier ist für das erste Gas N_1 die Anzahl aller Moleküle, μ_1 die Masse eines Moleküls und c_1 seine Geschwindigkeit, unter $\overline{c_1^2}$ ist das Zeitmittel aus c_1^2 zu verstehen. N_2, μ_2, c_2 haben die analoge Bedeutung für das zweite Gas und zwar ist:

$$(2)\qquad \mu_1 \overline{c_1^2} = \mu_2 \overline{c_2^2}.\text{[3])}$$

f_{hk} bedeutet die beim Zusammenstoß wirksame elastische Abstoßungskraft zwischen dem h^{ten} und k^{ten} Molekül, deren Mittelpunkte die Entfernung r_{hk} haben. F_{hk} ist die Anziehungskraft zwischen dem h^{ten} und k^{ten} Molekül. Beide Doppelsummen in (1) sind zu erstrecken über sämtliche Molekülpaare h und k, sowohl über die, bei denen h und k zum selben Gas gehören, als auch über die, bei denen h und k sich auf verschiedene Substanzen beziehen. Bezeichnet man im Gegensatz zu den wirklichen Molekülmassen μ_1 und μ_2 mit m_1 und m_2 die Molekulargewichte und definiert man die Größen n_1 und n_2 durch

$$n_1 = \frac{N_1 \mu_1}{m_1}, \quad n_2 = \frac{N_2 \mu_2}{m_2},$$

1) H. Happel, Ann. d. Phys. **21**. p. 342. 1906.
2) L. Boltzmann, Vorles. über Gasth. 2. Teil. p. 139—143. 1898.
3) l. c. p. 124.

so ist

$$\frac{\mu_1 \overline{c_1^2}}{3} = \frac{n_1 R T}{N_1} = \frac{n_1 + n_2}{N_1 + N_2} R T \tag{3}$$

und

$$\begin{cases} p V = (n_1 + n_2) R T + \frac{1}{3} \sum \sum r_{hk} f_{hk}(r_{hk}) \\ \qquad - \frac{1}{3} \sum \sum r_{hk} F_{hk}(r_{hk}). \end{cases} \tag{4}$$

Wir wollen nun $\sum \sum r_{hk} f_{hk}(r_{hk})$, d. h. das Virial der elastischen Abstoßungskräfte berechnen. Die Methode, nach der dies geschieht, ist analog der, welche Boltzmann im 2. Teil seiner Gastheorie §§ 51, 52 für den Fall eines einzigen Gases beschreibt. Ich werde dies Verfahren jedoch in einer vereinfachten Form benutzen, außerdem handelt es sich hier darum, dasselbe für den Fall eines Gemisches auszudehnen. Den Durchmesser eines Moleküls des ersten Gases bezeichnen wir mit σ_1 und δ_1 sei eine gegen σ_1 außerordentlich kleine Größe. (δ_1 soll der von Boltzmann im 2. Teil seiner Gastheorie p. 144 mit δ bezeichneten Entfernung entsprechen); σ_2 und δ_2 sollen die analoge Bedeutung für die Moleküle des zweiten Gases haben; σ_1 und σ_2 werden von derselben Größenordnung vorausgesetzt, ebenso N_1 und N_2.

Wir haben zunächst die Anzahl der Molekülpaare zu berechnen, bei denen beide Moleküle der ersten Substanz angehören und bei denen die Entfernung der Mittelpunkte zwischen σ_1 und $\sigma_1 + \delta_1$ liegt. Zu diesem Zweck betrachten wir ein beliebiges Molekül des ersten Gases, das „hervorgehobene" Molekül, um sein Zentrum A (Fig. 1) beschreiben wir zwei konzentrische Kugeln von den Radien σ_1 und $\sigma_1 + \delta_1$. Die Anzahl $d N_{11}$ der Moleküle der ersten Substanz, deren Mittelpunkt sich in dem Raum zwischen diesen zwei Kugeln befindet, ist nach Boltzmann in erster Annäherung:

$$d N_{11} = N_1 \frac{4 \pi \sigma_1^2 \delta_1}{V}.$$

Wollen wir $d N_{11}$ genauer berechnen, so müssen wir, bei Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung, im Nenner $V - \frac{2}{3} \pi \sigma_1^3 N_1 - \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_2$ statt V schreiben, wobei $\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$ die kleinste Entfernung ist, bis zu der sich die Zentra zweier verschiedenartiger Moleküle nähern können. Außerdem ist im Zähler von $4 \pi \sigma_1^2 \delta_1$ noch das Gebiet φ_1 des Raumes $4 \pi \sigma_1^2 \delta_1$ abzuziehen, das im Durchschnitt für den Mittelpunkt

eines Moleküles des ersten Gases nicht zur Verfügung steht, weil es von den Deckungssphären der anderen Moleküle sowohl denen der ersten als auch der zweiten Substanz umschlossen wird. Unter Deckungssphäre ist hier eine um das Zentrum des Moleküles beschriebene Kugel zu verstehen, ihr Radius ist gleich σ_1 bei den Molekülen des ersten Gases und $\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$ bei denen des zweiten. Mithin ist:

$$d N_{11} = N_1 \frac{4\pi\sigma_1^2\delta_1\left(1 - \frac{\varphi_1}{4\pi\sigma_1^2\delta_1}\right)}{V - \frac{4}{3}\pi\sigma_1^3 N_1 - \frac{4}{3}\pi\sigma^3 N_2}.$$

Ist nun do ein sehr kleines Oberflächenstück auf der um das hervorgehobene Molekül beschriebenen Kugel vom Radius σ_1, so verhält sich $\varphi_1/4\pi\sigma_1^2\delta_1$ wie der Teil des kleinen zylinderförmigen Gebietes $\delta_1\, do$, der im Mittel von den Deckungssphären umschlossen wird, zu $\delta_1\, do$. Also:

$$(5)\qquad d N_{11} = N_1 \frac{4\pi\sigma_1^2\delta_1\left(1 - \frac{\text{umschlossener Teil von } \delta_1\, do}{\delta_1\, do}\right)}{V - \frac{4}{3}\pi\sigma_1^3 N_1 - \frac{4}{3}\pi\sigma^3 N_2}.$$

Die Deckungssphäre eines Moleküles des ersten Gases wird nun $\delta_1\, do$ umschließen, wenn sich sein Mittelpunkt in dem schraffierten Gebiet der Fig. 1 befindet, d. h. in dem Teil der um $\delta_1\, do$ beschriebenen Kugel vom Radius σ_1 der außerhalb der um A konstruierten Kugel vom Radius σ_1 liegt. Die Anzahl der Moleküle des ersten Gases, deren Zentrum in dem schraffierten Gebiet liegt, ist:

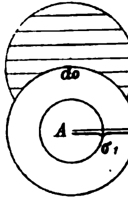


Fig. 1.

$$(6)\qquad \frac{11}{12}\frac{\pi\sigma_1^3 N_1}{V}.$$

Ein Molekül des zweiten Gases, dessen Deckungssphäre gleich σ ist, wird $\delta_1\, do$ umschließen, falls sich sein Mittelpunkt in dem schraffierten Gebiet der Fig. 2 befindet, also in dem Teil der um $\delta_1\, do$ beschriebenen Kugel vom Radius σ, der außerhalb der um A konstruierten Kugel vom Radius σ liegt, denn das Zentrum eines Moleküles der zweiten Substanz muß von A stets eine Entfernung $\geqq \sigma$ haben. Das linsenförmige Stück, das die Kugel um A

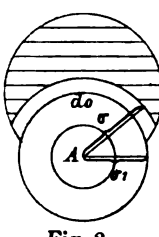


Fig. 2.

vom Radius σ aus der Kugel um do um Radius σ abschneidet, ist:

$$\pi\left[\frac{4}{3}\sigma^3 - \sigma_1\sigma^2 + \frac{\sigma_1^3}{12}\right].$$

Mithin ist die Anzahl der Moleküle des zweiten Gases, die mit ihren Deckungssphären $\delta_1\, do$ umschließen:

$$\left\{\frac{4}{3}\pi\sigma^3 - \pi\left[\frac{4}{3}\sigma^3 - \sigma_1\sigma^2 + \frac{\sigma_1^3}{12}\right]\right\}\frac{N_2}{V}. \tag{7}$$

Um den umschlossenen Teil von $\delta_1\, do$ zu erhalten, haben in (6) und (7) zu addieren und die Summe mit $\delta_1\, do$ zu multiplizieren. Setzen wir den so erhaltenen Wert in (5) ein, so folgt:

$$dN_{11} = \frac{4\pi\sigma_1^2 N_1\delta_1\left(1 - \frac{11}{12}\frac{\pi\sigma_1^3 N_1}{V} - \left\{\frac{4}{3}\frac{\pi\sigma^3 N_2}{V} - \pi\left[\frac{4}{3}\sigma^3 - \sigma_1\sigma^2 + \frac{\sigma_1^3}{12}\right]\frac{N_2}{V}\right\}\right)}{V\left(1 - \frac{4}{3}\frac{\pi\sigma_1^3 N_1}{V} - \frac{4}{3}\frac{\pi\sigma^3 N_2}{V}\right)}. \tag{8}$$

Hier sind im Faktor von $4\pi\sigma_1^2 N\delta_1$ ebenso wie im Nenner Glieder mit $(\pi\sigma_1^3 N_1/V)^2$ weggelassen und ebenso auch alle, welche damit von derselben Ordnung sind.

Da nun N_1 hervorgehobene Moleküle des ersten Gases sind, so hat man den letzten Ausdruck noch mit $N_1/2$ zu multiplizieren, um die Anzahl der Molekülpaare zu finden, bei denen beide Moleküle der ersten Substanz angehören und die Mittelpunkte eine Entfernung zwischen σ_1 und $\sigma_1 + \delta_1$ haben. Wir erhalten also, falls wir den Nenner in (8) entwickeln:

$$\frac{N_1\, dN_{11}}{2} = \frac{2\pi\sigma_1^2 N_1^2\delta_1}{V}\left\{1 + \frac{5}{12}\frac{\pi\sigma_1^3 N_1}{V} + \pi\left[\frac{4}{3}\sigma^3 - \sigma_1\sigma^2 + \frac{\sigma_1^3}{12}\right]\frac{N_2}{V}\right\}. \tag{9}$$

Genau so ergibt sich unter den Molekülen des zweiten Gases die Anzahl $N_2\, dN_{22}/2$ der Paare, bei denen die Entfernung der Mittelpunkte zwischen σ_2 und $\sigma_2 + \delta_2$ liegt. Man findet:

$$\frac{N_2\, dN_{22}}{2} = \frac{2\pi\sigma_2^2 N_2^2\delta_2}{V}\left\{1 + \frac{5}{12}\frac{\pi\sigma_2^3 N_2}{V} + \pi\left[\frac{4}{3}\sigma^3 - \sigma_2\sigma^2 + \frac{\sigma_2^3}{12}\right]\frac{N_1}{V}\right\}. \tag{10}$$

Wir gehen jetzt über zur Berechnung der Anzahl der Molekülpaare, bei denen das eine Molekül der ersten, das andere der zweiten Substanz angehört und bei denen die Entfernung der Zentren zwischen σ und $\sigma + \delta_{12}$ liegt, wobei δ_{12} eine analoge Bedeutung wie δ_1 und δ_2 hat. Um den Mittelpunkt A eines beliebigen Moleküles des ersten Gases, das wir wieder als das hervorgehobene Molekül bezeichnen, denken wir uns jetzt zwei konzentrische Kugeln von den Radien σ und $\sigma + \delta_{12}$ gelegt. Jedesmal wenn sich der Mittelpunkt eines Moleküles der zweiten Substanz in dem schmalen Raum zwischen den zwei Kugeln von der Breite δ_{12} befindet, erfolgt ein Zusammenstoß zweier verschiedenartiger Moleküle. Die Anzahl der Moleküle des zweiten Gases, die mit ihren Zentren in der Kugelschale von der Dicke δ_{12} liegen, ist:

$$(11) \qquad d N_{12} = \frac{4 \pi \sigma^2 \delta_{12} N_2 \left(1 - \frac{\varphi_{12}}{4 \pi \sigma^2 \delta_{12}}\right)}{V - \frac{4}{3} \pi \sigma^3 N_1 - \frac{4}{3} \pi \sigma_2^3 N_2}.$$

Denn der Raum, der für den Mittelpunkt eines Moleküles der zweiten Substanz im ganzen Gefäß zur Verfügung steht, ist $V - \frac{4}{3} \pi \sigma^3 N_1 - \frac{4}{3} \pi \sigma_2^3 N_2$, und das Gebiet, das für das Zentrum desselben Moleküles innerhalb der Kugelschale in Betracht kommt, ist $4 \pi \sigma^2 \delta_{12}$, vermindert um den Teil φ_{12} dieses Gebietes, der von den Deckungssphären der anderen Moleküle eingeschlossen wird. Der Radius der Deckungssphäre beträgt jetzt σ für die Moleküle des ersten Gases und σ_2 für die des anderen. Ist do ein unendlich kleines Oberflächenelement auf der um A beschriebenen Kugel vom Radius σ, so ist wieder:

$$\frac{\varphi_{12}}{4 \pi \sigma^2 \delta_{12}} = \frac{\text{umschlossener Teil von } \delta_{12}\, do}{\delta_{12}\, do}.$$

Setzt man dies in (11) ein, so ergibt sich:

$$(12) \qquad dN_{12} = \frac{4 \pi \sigma^2 \delta_{12} N_2 \left(1 - \frac{\text{umschlossener Teil von } \delta_{12}\, do}{\delta_{12}\, do}\right)}{V - \frac{4}{3} \pi \sigma^3 N_1 - \frac{4}{3} \pi \sigma_2^3 N_2}.$$

Ein Molekül der ersten Substanz wird mit seiner Deckungssphäre $\delta_{12}\, do$ umschließen, falls sein Mittelpunkt in einer um $\delta_{12}\, do$ als Zentrum beschriebene Kugel vom Radius σ liegt, natürlich kann er nur in dem schraffierten Teil dieser Kugel

sich befinden, der außerhalb der um A beschriebenen Kugel vom Radius σ_1 liegt. Der linsenförmige Raum, der durch die Kugel um A vom Radius σ_1 aus der Kugel um do vom Radius σ abgeschnitten wird, ist:

$$= \pi \left[\frac{2}{3}\sigma_1^3 - \frac{\sigma_1^4}{4\sigma}\right].$$

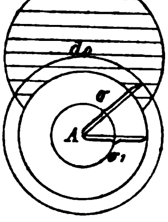


Fig. 3.

Mithin ist die Anzahl der Moleküle des ersten Gases, die sich in dem schraffierten Raum befinden:

$$(13)\qquad \left\{\frac{4}{3}\pi\sigma^3 - \pi\left[\frac{2}{3}\sigma_1^3 - \frac{\sigma_1^4}{4\sigma}\right]\right\}\frac{N_1}{V}.$$

Ein Molekül der zweiten Substanz wird mit seiner Deckungssphäre $\delta_{12}\,do$ umschließen, falls sich sein Mittelpunkt in dem Teil einer um do beschriebenen Kugel vom Radius σ_2 befindet, der außerhalb der um A konstruierten Kugel vom Radius σ liegt. Die Anzahl der Moleküle des zweiten Gases, welche $\delta_{12}\,do$ umschließen, ist daher:

$$(14)\qquad \left\{\frac{4}{3}\pi\sigma_2^3 - \pi\left[\frac{2}{3}\sigma_2^3 - \frac{\sigma_2^4}{4\sigma}\right]\right\}\frac{N_2}{V}.$$

Die Summe von (13) und (14), mit $\delta_{12}\,do$ multipliziert, ergibt den umschlossenen Teil von $\delta_{12}\,do$. Führt man diesen Wert in (12) ein, und multipliziert man diese Gleichung noch mit N_1, der Anzahl der hervorgehobenen Moleküle, so ist $N_1\,dN_{12}$ die Anzahl der ungleichartigen Molekülpaare, bei denen die Entfernung der Mittelpunkte zwischen σ und $\sigma + \delta_{12}$ liegt. Man erhält:

$$(15)\qquad N_1\,dN_{12} = \frac{4\pi\sigma^2\delta_{12}N_1N_2\left(1 - \left\{\frac{4}{3}\pi\sigma^3 - \pi\left[\frac{2}{3}\sigma_1^3 - \frac{\sigma_1^4}{4\sigma}\right]\right\}\frac{N_1}{V} - \left\{\frac{4}{3}\pi\sigma_2^3 - \pi\left[\frac{2}{3}\sigma_2^3 - \frac{\sigma_2^4}{4\sigma}\right]\right\}\frac{N_2}{V}\right)}{V - \frac{4}{3}\pi\sigma_1^3N_1 - \frac{4}{3}\pi\sigma_2^3N_2},$$

oder:

$$(16)\qquad N_1\,dN_{12} = \frac{4\pi\sigma^2\delta_{12}N_1N_2}{V}\left\{1 + \pi\left[\frac{2}{3}\sigma_1^3 - \frac{\sigma_1^4}{4\sigma}\right]\frac{N_1}{V} + \pi\left[\frac{2}{3}\sigma_2^3 - \frac{\sigma_2^4}{4\sigma}\right]\frac{N_2}{V}\right\}.$$

Dieser Ausdruck ändert sich nicht, wie es sein muß, falls man N_1 mit N_2 und gleichzeitig σ_1 mit σ_2 vertauscht.

Das Virial der elastischen Abstoßungskräfte berechnet sich jetzt in ganz analoger Weise wie im Fall eines einzigen Stoffs (vgl. Boltzmann, Gastheorie 2. Teil. § 52). Man findet

$$
(17)\left\{\begin{aligned}
\sum\sum r_{hk} f_{hk}(r_{hk}) = \frac{N_1 d N_{11}}{2\delta_1}\sigma_1 \int\limits_{\sigma_1-\varepsilon_1}^{\sigma_1} f_{11}(r)\, e^{-2h\int\limits_r^\infty f_{11}(r)\,dr}\, dr \\
+ \frac{N_2 d N_{22}}{2\delta_2}\sigma_2 \int\limits_{\sigma_2-\varepsilon_2}^{\sigma_2} f_{22}(r)\, e^{-2h\int\limits_r^\infty f_{22}(r)\,dr}\, dr \\
+ \frac{N_1 d N_{12}}{\delta_{12}}\sigma \int\limits_{\sigma-\varepsilon_{12}}^{\sigma} f_{12}(r)\, e^{-2h\int\limits_r^\infty f_{12}(r)\,dr}\, dr.
\end{aligned}\right.
$$

Hier ist $f_{11}(r)$ die Abstoßungskraft, die zwischen zwei Molekülen des ersten Gases beim Zusammenstoß wirksam ist, $f_{22}(r)$ bzw. $f_{12}(r)$ haben die entsprechende Bedeutung für zwei Moleküle des zweiten Gases bzw. für zwei verschiedenartige Moleküle. $\sigma_1 - \varepsilon_1$ ist die kleinste Distanz, bis zu der die Mittelpunkte der Moleküle der ersten Substanz sich beim Zusammenprall nähern; ε_2 und ε_{12} haben analoge Bedeutung. Die Größe h hängt mit der lebendigen Kraft zusammen durch die Beziehung:

$$
(18)\qquad \frac{1}{2h} = \frac{\mu_1 \overline{c_1^2}}{3} = \frac{\mu_2 \overline{c_2^2}}{3}.
$$

Setzt man in (17) für $N_1 d N_{11}/2$, $N_2 d N_{22}/2$, $N_1 d N_{12}$ ihre Werte aus (9), (10) und (16) ein und beachtet man, daß vgl. Boltzmann, Gasth., 2. Teil, p. 151)

$$
\int\limits_{\sigma_1-\varepsilon_1}^{\sigma_1} f_{11}(r)\, e^{-2h\int\limits_r^\infty f_{11}(r)\,dr}\, dr = \frac{1}{2h} = \frac{\mu_1 \overline{c_1^2}}{3} = \frac{\mu_2 \overline{c_2^2}}{3}
$$

ist, so folgt:

$$\begin{aligned}&\sum\sum r_{hk} f_{hk}(r_{hk})\\
&= \frac{2\pi\sigma_1^3 N_1^2}{V}\left\{1 + \frac{5}{12}\frac{\pi\sigma_1^3 N_1}{V} + \pi\left[\frac{4}{3}\sigma^3 - \sigma_1\sigma^2 + \frac{\sigma_1^3}{12}\right]\frac{N_2}{V}\right\}\frac{\mu_1\overline{c_1^2}}{3}\\
&+ \frac{2\pi\sigma_2^3 N_2^2}{V}\left\{1 + \frac{5}{12}\frac{\pi\sigma_2^3 N_2}{V} + \pi\left[\frac{4}{3}\sigma^3 - \sigma_2\sigma^2 + \frac{\sigma_2^3}{12}\right]\frac{N_1}{V}\right\}\frac{\mu_1\overline{c_1^2}}{3}\\
&+ \frac{4\pi\sigma^3 N_1 N_2}{V}\left\{1 + \pi\left[\frac{2}{3}\sigma_1^3 - \frac{\sigma_1^4}{4\sigma}\right]\frac{N_1}{V} + \pi\left[\frac{2}{3}\sigma_2^3 - \frac{\sigma_2^4}{4\sigma}\right]\frac{N_2}{V}\right\}\frac{\mu_1\overline{c_1^2}}{3},\end{aligned}$$

oder

$$(19)\quad\left\{\begin{aligned}&\sum\sum r_{hk} f_{hk}(r_{hk})\\
&= \frac{2\pi\sigma_1^3 N_1^2}{V}\left\{1 + \frac{5}{12}\frac{\pi\sigma_1^3 N_1}{V} + \pi\left[\frac{8}{3}\sigma^3 - \frac{3}{2}\sigma_1\sigma^2 + \frac{\sigma_1^3}{12}\right]\frac{N_2}{V}\right\}\frac{\mu_1\overline{c_1^2}}{3}\\
&+ \frac{2\pi\sigma_2^3 N_2^2}{V}\left\{1 + \frac{5}{12}\frac{\pi\sigma_2^3 N_2}{V} + \pi\left[\frac{8}{3}\sigma^3 - \frac{3}{2}\sigma_2\sigma^2 + \frac{\sigma_2^3}{12}\right]\frac{N_1}{V}\right\}\frac{\mu_1\overline{c_1^2}}{3}\\
&+ \frac{4\pi\sigma^3 N_1 N_2}{V}\frac{\mu_1\overline{c_1^2}}{3}.\end{aligned}\right.$$

Setzt man in den eckigen Klammern für σ seinen Wert $(\sigma_1 + \sigma_2)/2$ ein, so ergibt sich:

$$(20)\quad\left\{\begin{aligned}&\sum\sum r_{hk} f_{hk}(r_{hk})\\
&= \frac{2\pi\sigma_1^3 N_1^2}{V}\left\{1 + \frac{5}{12}\frac{\pi\sigma_1^3 N_1}{V}\right\}\frac{\mu_1\overline{c_1^2}}{3}\\
&+ \frac{4\pi\sigma^3 N_1 N_2}{V}\frac{\mu_1\overline{c_1^2}}{3}\\
&+ \frac{2\pi\sigma_2^3 N_2^2}{V}\left\{1 + \frac{5}{12}\frac{\pi\sigma_1^3 N_2}{V}\right\}\frac{\mu_1\overline{c_1^2}}{3}\\
&+ \frac{2\pi^2 N_1 N_2}{V^2}\left[\frac{1}{24}N_1\sigma_1^6 + \frac{1}{24}N_2\sigma_2^6 + \frac{1}{3}\sigma_1^3\sigma_2^3(N_1 + N_2)\right.\\
&\left.+ \frac{1}{4}\sigma_1^5\sigma_2 N_1 + \frac{1}{4}\sigma_1\sigma_2^5 N_2 + \frac{5}{8}\sigma_1^4\sigma_2^2 N_1 + \frac{5}{8}\sigma_1^2\sigma_2^4 N_2\right]\frac{\mu_1\overline{c_1^2}}{3}.\end{aligned}\right.$$

Der Ausdruck (19) bzw. (20) ist in die Zustandsgleichung (4) einzusetzen. In (20) sind die Glieder von der Ordnung $\sigma_1^6 N_1^2/V^2$ hier zum ersten Male berechnet, vernachlässigt man diese Glieder und behält nur die von der Ordnung $\sigma_1^3 N_1/V$ bei, so ist (20) identisch mit dem von H. A. Lorentz[1]) für das Virial

1) H. A. Lorentz, Wied. Ann. 12. p. 127. 1881.

erhaltenen Wert. Für $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ und $\mu_1 = \mu_2$ geht (20) übe in den bekannten Ausdruck für das Virial bei einem einzige Stoff. Wir dürfen, wie erwähnt, erwarten, daß die Zustands gleichung für ein Gemisch, bei deren Ableitung wir jetzt stehen nur für den Fall gültig ist, wo beide Komponenten einatomig sind. Wir wollen nun annehmen, für die beiden einatomige Komponenten im reinen Zustand seien die Isothermen experi mentell bestimmt; es dürfen dann die Konstanten in den Zu standsgleichungen für die beiden Komponenten als bekann angesehen werden, also insbesondere die Größen m_1, m_2, sowi

$$\frac{2}{3}\,\frac{\pi\,\sigma_1^3}{\mu_1} = b_{11} \quad \text{und} \quad \frac{2}{3}\,\frac{\pi\,\sigma_2^3}{\mu_2} = b_{22}\,.$$

Wir wollen ferner annehmen, daß im Gemisch die Masse beider Stoffe gegeben sind, und also auch die Größen n_1 und n_2 Das eben berechnete Virial läßt sich, wie wir jetzt zeige wollen, durch V, T und die bekannten Konstanten m_1, m_2, n_1, n_2 b_{11} und b_{22} ausdrücken, es läßt sich also für jedes Werte paar T, V numerisch berechnen. Es wird genügen, den Be weis für einige der in (20) auftretenden Glieder durchzuführen So ist z. B.:

$$\frac{2\,\pi\,\sigma_1^3\,N_1^2}{V}\left\{1 + \frac{5}{12}\,\frac{\pi\,\sigma_1^3\,N_1}{V}\right\}\frac{\mu_1\,\overline{c_1^2}}{3}$$
$$= \frac{3\,b_{11}\,n_1\,m_1}{V}\left\{1 + \frac{5}{8}\,\frac{b_{11}\,n_1\,m_1}{V}\right\} n_1\,R\,T.$$

Ferner ergibt sich, da

$$\sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} = \frac{1}{2}\left\{\sqrt[3]{\frac{3}{2}\,\frac{b_{11}\,\mu_1}{\pi}} + \sqrt[3]{\frac{3}{2}\,\frac{b_{22}\,\mu_2}{\pi}}\right\}$$

ist:

$$\frac{4\,\pi\,\sigma^3\,N_1\,N_2}{V}\,\frac{\mu_1\,\overline{c_1^2}}{3} = \frac{\pi}{2\,V}\left\{\sqrt[3]{\frac{3}{2}\,\frac{b_{11}\,m_1\,n_1\,n_2}{\pi}} + \sqrt[3]{\frac{3}{2}\,\frac{b_{22}\,m_2\,n_2\,n_1}{\pi}}\right\}^3 R\,T$$

Weiter folgt:

$$\frac{2\,\pi^2\,N_1\,N_2}{V^2}\,\frac{1}{24}\,N_1\,\sigma_1^6\,\frac{\mu_1\,\overline{c_1^2}}{3} = \frac{3}{16}\,\frac{b_{11}^2}{V^2}\,m_1^2\,n_1^2\,n_2\,R\,T,$$

$$\frac{2\,\pi^2\,N_1\,N_2}{V^2}\,\frac{N_1}{4}\,\sigma_1^5\,\sigma_2\,\frac{\mu_1\,\overline{c_1^2}}{3}$$
$$= \frac{9\,b_{11}}{8\,V^2}\,(b_{11}\,m_1\,n_1)^{2/3}\,(b_{22}\,m_2\,n_2)^{1/3}\,m_1\,n_1\,n_2^{2/3}\,n_1^{1/3}\,R\,T.$$

In analoger Weise lassen sich auch die übrigen Glieder in (20 durch V, T und die bekannten Konstanten ausdrücken.

Wir gehen jetzt dazu über, das Virial der Anziehungskräfte, also die Größe $\sum\sum r_{hk} F_{hk}(r_{hk})$ in (4) zu berechnen. Wir haben zu dem Zweck die Methode von Boltzmann im zweiten Teil seiner Gastheorie, § 53, auf ein Gemisch zu erweitern. Ist $F_{11}(r)$ die Kraft zwischen zwei Molekülen der ersten Substanz, $F_{22}(r)$ die zwischen zwei Molekülen der zweiten und $F_{12}(r)$ die zwischen einem Molekül des ersten und einem des zweiten Gases, so folgt:

$$(21) \quad \begin{cases} -\sum\sum r_{hk} F_{hk}(r_{hk}) = -\sum\sum r_{hk} F_{11}(r_{hk}) \\ -\sum\sum r_{hk} F_{22}(r_{hk}) - \sum\sum r_{hk} F_{12}(r_{hk}). \end{cases}$$

Zur Berechnung der zwei ersten Glieder lassen sich die Boltzmannschen Überlegungen ohne weiteres benutzen. Es ergibt sich so:

$$(22) \quad \begin{cases} \sum\sum r_{hk} F_{11}(r_{hk}) = +3\, a_{11} \dfrac{\mu_1^2 N_1^2}{V}, \\ \sum\sum r_{hk} F_{22}(r_{hk}) = +3\, a_{22} \dfrac{\mu_2^2 N_2^2}{V}, \end{cases}$$

wobei a_{11} und a_{22} zwei Konstanten sind, sie entsprechen der Konstanten a der van der Waalsschen Gleichung für einen einzigen Stoff und zwar ist

$$3\, a_{11} = \frac{1}{2\mu_1^2}\int d\omega\, r\, F_{11},$$

$$3\, a_{22} = \frac{1}{2\mu_2^2}\int d\omega\, r\, F_{22},$$

wobei $d\omega$ ein Volumelement im Gefäß ist. Auch die Ermittelung von $\sum\sum r_{hk} F_{12}(r_{hk})$ geschieht ganz analog. Man hat zu dem Zweck zwei Volumelemente do und $d\omega$ zu betrachten. Im ersten fassen wir nun die Moleküle der ersten Substanz, im zweiten nur die der zweiten ins Auge. Das Virial dieser beiden Gruppen ist:

$$(23) \qquad -\frac{\mu_1 N_1 \mu_2 N_2}{\mu_1 \mu_2 V^2}\, do\, d\omega\, r\, F_{12}(r),$$

falls r die Entfernung von do nach $d\omega$ ist. Integriert man nach $d\omega$, so folgt, da $F_{12}(r)$ in einiger Entfernung von do unmerklich ist, daß

$$\frac{1}{\mu_1 \mu_2}\int d\omega\, r\, F_{12}(r) = +6\, a_{12},$$

für alle Elemente do eine Konstante ist. Durch Integratio von (23) nach do über das ganze Volumen erhält man schließlich

$$(24) \qquad -\sum\sum r_{hk} F_{12}(r_{hk}) = -6 \frac{\mu_1 N_1 \mu_2 N_2}{V} a_{12}.$$

Das ganze Virial der Anziehungskräfte wird daher, mit Rück sich auf $\mu_1 N_1 = m_1 n_1$, $\mu_2 N_2 = m_2 n_2$

$$(25) \qquad \begin{cases} -\sum\sum r_{hk} F_{hk}(r_{hk}) = \\ \qquad -3 \left\{ \frac{a_{11} m_1^2 n_1^2 + a_{22} m_2^2 n_2^2 + 2 a_{12} m_1 n_1 m_2 n_2}{V} \right\}. \end{cases}$$

Sind für die beiden Komponenten die Isothermen be kannt und also die Konstanten m_1, m_2, b_1, b_2 sowie a_{11}, a_{2} gegeben, sind ferner für das Gemisch n_1 und n_2 ermittelt, s kann für jeden Zustand das Virial der Anziehungskräfte be rechnet werden, falls man die Größe a_{12} den Beobachtunge entnimmt. Der Wert von a_{12} läßt sich nur dann theoretisc bestimmen, falls man über F_{11}, F_{12}, F_{22} eine geeignete An nahme macht. Setzt man z. B.

$$(26) \qquad \begin{cases} F_{11} = \mu_1^2 \varphi(r), \\ F_{22} = \mu_2^2 \varphi(r), \\ F_{12} = \mu_1 \mu_2 \varphi(r), \end{cases}$$

wo $\varphi(r)$ in allen drei Gleichungen dieselbe Funktion von r ist so wird

$$(27) \qquad a_{11} : a_{22} : a_{12} = 1 : 1 : 1.$$

In diesem Falle läßt sich also a_{12} aus a_{11} oder a_{22} berechnen Die in den Gleichungen (26) bzw. (27) liegende Annahme is bereits von Galitzine[1]) und Berthelot[2]) gemacht, sie ha sich bei Gemischen von mehratomigen Stoffen nicht bewährt.[3] Da indessen die van der Waalsschen Voraussetzungen nu bei einatomigen Substanzen gültig sind, so kommen die Be ziehungen (26) bzw. (27) nur hier in Betracht; es scheint mi von vornherein nicht ausgeschlossen, daß sie hier zutreffen sind, Beobachtungen über Gemenge einatomiger Gase liege jedoch zurzeit nicht vor.

1) Fürst B. Galitzine, Wied. Ann. 41. p. 770. 1890.
2) D. Berthelot, Compt. rend. 126. p. 1856. 1898.
3) J. P. Kuenen, l. c. p. 98 u. 99.

Setzt man die Werte (19) und (25) für die beiden berechneten Viriale in (4) ein, so folgt mit Rücksicht auf (3)

$$
(28) \left\{
\begin{aligned}
& p V = (n_1 + n_2) R T \\
& + n_1 R T \frac{2 \pi \sigma_1^3 N_1}{3 V} \left\{ 1 + \frac{5}{12} \frac{\pi \sigma_1^3 N_1}{V} + \pi \left[\frac{8}{3} \sigma^3 - \frac{3}{2} \sigma_1 \sigma^2 + \frac{\sigma_1^3}{12} \right] \frac{N_2}{V} \right\} \\
& + n_2 R T \frac{2 \pi \sigma_2^3 N_2}{3 V} \left\{ 1 + \frac{5}{12} \frac{\pi \sigma_2^3 N_2}{V} + \pi \left[\frac{8}{3} \sigma^3 - \frac{3}{2} \sigma_2 \sigma^2 + \frac{\sigma_2^3}{12} \right] \frac{N_1}{V} \right\} \\
& + (n_1 + n_2) R T \frac{4 \pi \sigma^3}{3 V} \cdot \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \\
& - \frac{a_{11} m_1^2 n_1^2 + a_{22} m_2^2 n_2^2 + 2 a_{12} m_1 m_2 n_1 n_2}{V} .
\end{aligned}
\right.
$$

Dies ist die Zustandsgleichung für ein Gemisch zweier einatomiger Gase; sind die Isothermen der zwei Komponenten ermittelt, und sind n_1 und n_2 bekannt, so kann p nach (28) berechnet werden, falls man die in (26) ausgesprochene Annahme macht, anderenfalls ist noch die Konstante a_{12} experimentell zu bestimmen. Bei der Prüfung von (28) müßte man sich natürlich auf Werte von V beschränken, die etwas größer sind als das kritische Volumen, da sich sonst die bei der Ermittelung von (19) weggelassenen Glieder bemerkbar machen müssen, jedenfalls wird man (28) in einem solchen Zustandsgebiet anwenden dürfen, in dem starke Abweichungen vom Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz vorliegen.

Vernachlässigt man in (28) die Glieder von der Ordnung $(\pi \sigma_1^3 N_1 / V)^2$, und setzt man noch

$$
\frac{2 \pi \sigma^3}{3 \sqrt{\mu_1 \mu_2}} = b_{12} ,
$$

so kann die Zustandsgleichung in der Form geschrieben werden:

$$
\begin{aligned}
p V = (n_1 + n_2) R T & \\
\left[1 + \frac{b_{11} m_1 \frac{n_1^2}{n_1 + n_2} + b_{22} m_2 \frac{n_2^2}{n_1 + n_2} + 2 b_{12} \sqrt{m_1 m_2} \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}{V} \right] & \\
- \frac{a_{11} m_1^2 n_1^2 + a_{22} m_2^2 n_1^2 + 2 a_{12} m_1 m_2 n_1 n_2}{V} , &
\end{aligned}
$$

oder, falls man

$$
(29) \qquad \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x \quad \text{und also} \quad \frac{n_1}{n_1 + n_2} = 1 - x ,
$$

$$v = \frac{V}{n_1 + n_2}, \tag{30}$$

$$\left\{\begin{aligned} b_x &= b_{11}\, m_1\, (1-x)^2 + b_{22}\, m_2\, x^2 + 2\, b_{12} \sqrt{m_1\, m_2}\, (1-x)\, x\,, \\ a_x &= a_{11}\, m_1^2\, (1-x)^2 + a_{22}\, m_2^2\, x^2 + 2\, a_{12}\, m_1\, m_2\, (1-x)\, x \end{aligned}\right. \tag{31}$$

setzt,

$$p = \frac{R\,T}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2}. \tag{32}$$

In dieser Form wurde die Zustandsgleichung schon von van der Waals[1]) angegeben.

II. Zur Thermodynamik der Gemische.

An erster Stelle wollen wir hier einen neuen und möglichst anschaulichen Beweis für die Bedingungen der Koexistenz mehrerer Phasen bei einem binären sowie bei einem ternären Gemisch geben, und zwar betrachten wir zunächst ein binäres Gemenge. Bezeichnet man mit Ψ die freie Energie des ganzen Systems, und setzt man

$$\psi = \frac{\Psi}{n_1 + n_2}, \tag{33}$$

wobei also $n_1 + n_2$ die Summe aller Moleküle des ganzen Systems ist, so ergibt sich, wie schon van der Waals[2]) zeigte, mit Benutzung von Gleichung (32):

$$\left\{\begin{aligned} \psi = (1-x)\, R\, T\, l(1-x) + x\, R\, T\, l(x) - R\, T\, l(v - b_x) - \frac{a_x}{v} \\ + \alpha + x\,\beta\,, \end{aligned}\right. \tag{34}$$

wobei α und β nur von T aber nicht von v und x abhängen.

Für ein bestimmtes Gemisch ist zwar x eine Konstante, faßt man dagegen alle Gemische ins Auge, die man aus den zwei Komponenten herstellen kann, so durchläuft dabei wegen (29) x alle Werte zwischen 0 und $+1$, und ψ ist Funktion von x, v und T. Betrachtet man hierin T als konstant, so wird die Abhängigkeit des ψ von x und v geometrisch durch eine Fläche in einem $\psi\, x\, v$-Koordinatensystem repräsentiert, und zwar liegt diese zuerst von van der Waals[3]) untersuchte „ψ-Fläche" zwischen den Ebenen $x = 0$ und $x = +1$.

1) J. D. van der Waals, l. c. p. 3.
2) l. c. p. 8 u. 9.
3) l. c. p. 9, 10 u. 11.

Ihre Gestalt für einen hinreichend kleinen Wert von T ist aus Fig. 4 zu erkennen, in der außer den Grenzkurven in den Ebenen $x = 0$ und $x = 1$ noch mehrere Schnitte v = const., sowie ein Schnitt x = konst. gezeichnet sind. Man erkennt, daß die Fläche eine Einbuchtung oder Falte hat, die sich über die ganze Breite von $x = 0$ bis $x = 1$ hinzieht; es ist

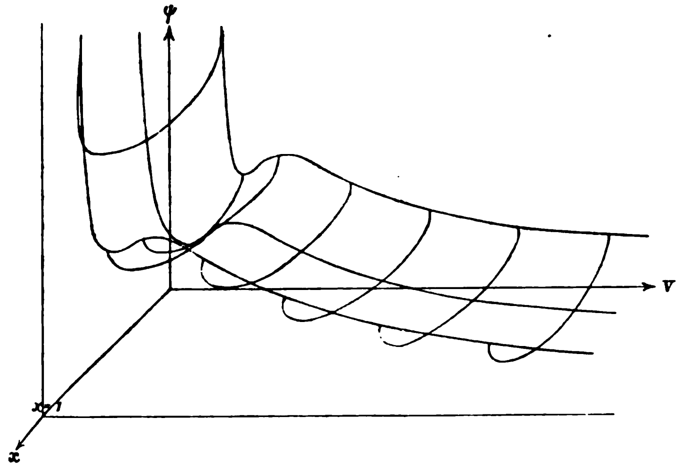


Fig. 4.

daher möglich, Doppeltangentialebenen für die Fläche zu konstruieren. Was die Gestalt der Fläche für einen größeren Wert von T betrifft, so verweisen wir auf die Bücher von van der Waals oder Kuenen. Bisher ist angenommen, daß beide Stoffe im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen mischbar sind, trifft diese Voraussetzung nicht zu, so hat die ψ-Fläche im flüssigen Zustand, also in der Gegend der kleinen Volumina noch eine zweite Falte, welche im allgemeinen in die erste Falte einmündet (vgl. Fig. 4 in van der Waals' Kontinuität 2. Teil). Es existiert dann eine Tangentialebene, welche die Fläche in drei Punkten berührt, von denen einer dem Gaszustand und die zwei anderen dem flüssigen Zustand angehören.

Der Ausdruck (34) ist mit Hilfe der van der Waalsschen Gleichung berechnet; aber auch ohne Benutzung derselben läßt sich, wie bekannt[1]), die ψ-Fläche konstruieren.

1) J. P. Kuenen, l. c. p. 37.

Denn für den idealen Gaszustand läßt sich die Funktion ψ ermitteln, bestimmt man nun im übrigen Zustandsgebiet und zwar für mehrere Gemische, also für mehrere x, die Isothermen, so läßt sich mit Hilfe der bekannten thermodynamischen Beziehung $(\partial \psi / \partial v)_{xT} = -p$ die Größe ψ empirisch berechnen in ihrer Abhängigkeit von x und v. Die nachfolgenden Untersuchungen, bei denen wir nur die ungefähre Gestalt der ψ-Fläche voraussetzen, sind daher unabhängig von der van der Waalsschen Zustandsgleichung.

Welche Gestalt hat nun die ψ-Fläche, wenn wir auch die festen Zustände mit in Betracht ziehen? Wir wollen uns dabei auf den Fall beschränken, wo nur die beiden reinen Komponenten als feste Körper auftreten. In der Ebene $x = 0$, die der einen reinen Komponente entspricht, wird die ψ-Kurve die Gestalt der Fig. 5 haben; es ist hierbei angenommen, daß die Substanz im festen Zustand in zwei Modifikationen auftritt, welche durch die beiden nach unten gerichteten Zacken repräsentiert werden, die sich an die Gegend des flüssigen Zustandes anreihen. Man erkennt auch ohne weiteres, wie die ψ-Kurve aussehen würde, falls noch mehr feste Aggregatzustände vorhanden sind.

Fig. 5.

Ganz analog ergibt sich in der Ebene $x = 1$ die ψ-Kurve der anderen reinen Komponente. Da in den festen Zuständen nur die beiden reinen Komponenten auftreten sollen, so ist jede für ein konstantes x gezeichnete ψ-Kurve, bei der x zwischen 0 und 1 liegt, nicht auf den festen Zustand auszudehnen, sondern sie hat dieselbe Gestalt wie in Fig. 4, nur ist hier eventuell noch die zweite Falte hinzuzudenken. Es steht übrigens auch der Annahme nichts im Wege, daß bei der einen Komponente in den festen Zuständen x nicht nur den Wert $x = 0$ annehmen darf, sondern auch solche Werte, die ein klein wenig größer als 0 sind. Analog dürfen wir uns denken, daß bei der anderen Komponente, wenn sie als fester Körper auftritt, auch Werte von x vorkommen, die ein klein wenig kleiner als 1 sind. Den Übergang flüssig-fest, sowie den von einem festen Zustand zu

einem anderen denken wir uns kontinuierlich, unserer Meinung nach steht dieser Ansicht zurzeit nichts im Wege, wir betonen aber ausdrücklich, daß die folgenden Untersuchungen auch mit einem diskontinuierlichen Übergang in den angegebenen Fällen verträglich sind.

Nach diesen Vorbereitungen wollen wir jetzt die Bedingungen für das Gleichgewicht mehrerer Phasen bei einem binären Gemisch ableiten. Wir gehen dazu aus von dem bekannten Satz, daß, falls sich unser System in einem Raum von unveränderlichem Volumen befindet, unter allen Zuständen, die bei konstant gehaltener Temperatur möglich sind, derjenige dem Gleichgewicht entspricht, der durch ein Minimum der freien Energie ausgezeichnet ist. Bezeichnet man mit Ψ die freie Energie des ganzen Systems, mit Ψ' die der ersten Phase, mit Ψ'' die der zweiten usw., so ist:

$$\Psi = \Psi' + \Psi'' + \Psi''' + \dots \tag{35}$$

In der ersten Phase seien n_1' Moleküle der ersten Komponente und n_2' Moleküle der zweiten, n_1'' und n_2'' mögen die analoge Bedeutung für die zweite Phase haben. Wir setzen zur Abkürzung

$$\frac{\Psi'}{n_1' + n_2'} = \psi' \qquad \frac{\Psi''}{n_1'' + n_2''} = \psi''$$

und

$$\frac{\Psi}{n_1 + n_2} = \psi,$$

wobei n_1 und n_2 die Gesamtzahl aller Moleküle der ersten bzw. zweiten Substanz darstellt. Es ist also:

$$\left\{\begin{aligned} n_1 &= n_1' + n_1'' + n_1''' + \dots \\ n_2 &= n_2' + n_2'' + n_2''' + \dots \end{aligned}\right. \tag{36}$$

Ferner ist:

$$\psi = \frac{(n_1' + n_2')\psi' + (n_1'' + n_2'')\psi'' + \dots}{n_1 + n_2}. \tag{37}$$

Bezeichnet ψ_0 den Wert von ψ in der Ruhelage, und bezieht sich ψ_1 auf irgend eine andere Lage, so muß

$$\psi_1 - \psi_0 > 0 \tag{38}$$

sein. Diese Gleichung muß für sämtliche Lagen 1 erfüllt sein, vorausgesetzt, daß folgende Nebenbedingungen erfüllt sind:

1. In jeder Lage 1 muß die Temperatur T denselben Wert haben wie in der Ruhelage 0.

2. Die Summe aller Moleküle beider Stoffe muß in der Lage 1 stets ebenso groß sein wie in der Lage 0, d. h.

$$n_1' + n_2' + n_1'' + n_2'' + \ldots = k_1, \tag{39}$$

wobei k_1 eine Konstante ist.

3. Setzt man zur Abkürzung

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad x' = \frac{n_2'}{n_1' + n_2'}, \quad x'' = \frac{n_2''}{n_1'' + n_2''}, \quad \ldots \tag{40}$$

so muß auch

$$x = \frac{(n_1' + n_2')\,x' + (n_1'' + n_2'')\,x'' + \ldots}{n_1' + n_2' + n_1'' + n_2'' + \ldots}$$

für die Lagen 1 und 0 gleich, nämlich $= k_2$, sein, wobei k_2 der Betrag von x ist, d. h.

$$x = \frac{(n_1' + n_2')\,x' + (n_1'' + n_2'')\,x'' + \ldots}{n_1' + n_2' + n_1'' + n_2'' + \ldots} = k_2. \tag{41}$$

4. Ferner muß noch das Gesamtvolumen V und also auch

$$v = \frac{V}{n_1 + n_2}$$

in den Lagen 0 und 1 denselben Wert, er sei k_3, haben. Setzt man

$$v' = \frac{V'}{n_1' + n_2'}, \quad v'' = \frac{V''}{n_1'' + n_2''}, \quad \ldots \tag{42}$$

wobei $V', V'', \ldots$ die Volumina der einzelnen Phasen sind, so läßt sich die letzte Bedingung folgendermaßen schreiben:

$$v = \frac{(n_1' + n_2')\,v' + (n_1'' + n_2'')\,v'' + \ldots}{n_1' + n_2' + n_1'' + n_2'' + \ldots} = k_3. \tag{43}$$

5. Endlich sind noch die eben schon genannten Beziehungen zwischen den Molekülzahlen und $x', x'', \ldots$ zu beachten

$$x' = \frac{n_2'}{n_1' + n_2'}, \quad x'' = \frac{n_2''}{n_1'' + n_2''} \cdots$$

Denkt man sich in (34) bzw. in dem aus den Beobachtungen für ψ gewonnenen Ausdruck für T den Wert eingesetzt, der der Temperatur des Systems entspricht, und konstruiert man die zugehörige ψ-Fläche, so stellen die Wertetripel v', x', ψ'; v'', x'', ψ''; ... die die einzelnen Phasen repräsentieren, Punkte dieser ψ-Fläche dar. Wir denken uns jetzt unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen v', x', ψ';

v'', x'', ψ''; ... gegeben und ebenso $n_1' + n_2'$, $n_1'' + n_2''$, ... und fragen, wie konstruiert man den Punkt v, x, ψ, der sich auf das ganze System bezieht? Dies geschieht gemäß der Gleichungen (37), (41) und (43). Wir erkennen, daß v, x und ψ von den Massen der einzelnen Phasen nicht abhängen, sondern nur von den Molekülzahlen. Wir wollen daher von den wirklichen Massen der einzelnen Phasen absehen und uns statt dessen fingierte Massen denken, und zwar in der ersten Phase eine Masse gleich $n_1' + n_2'$, in der zweiten die Masse $n_1'' + n_2''$, usw. Wir erkennen dann, daß $v\,x\,\psi$ nach der Schwerpunktskonstruktion erhalten wird.

Wir wollen nun einmal eine spezielle Lage des Systems ins Auge fassen, und zwar soll das Gemisch dabei aus zwei Phasen bestehen, die wir in der folgenden Weise bestimmen wollen. In der $x\,v$-Ebene und zwar im Punkte $x = k_2$, $v = k_3$, dessen Koordinaten durch (41) und (43) gegeben sind, errichten wir zunächst eine Senkrechte. Die zwei Phasen sollen durch die Berührungspunkte ein und derselben Doppeltangentialebene an die ψ-Fläche repräsentiert werden und zwar derjenigen,

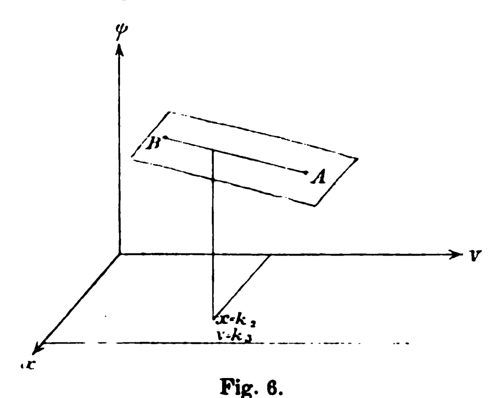


Fig. 6.

bei der die Verbindungslinie der Berührungspunkte $x'\,v'\,\psi'$ und $x''\,v''\,\psi''$ die in $x = k_2$, $v = k_3$ errichtete Senkreckte trifft. Die in Fig. 6 gezeichnete Ebene stellt diese Doppeltangentialebene dar, A und B sind die Berührungspunkte. Bei dieser Wahl ist die erste Nebenbedingung erfüllt. Wählt man nun die Verhältnisse

$$\frac{n_1'}{n_2'}, \quad \frac{n_1''}{n_2''} \quad \text{so, daß} \quad x' = \frac{n_2'}{n_1' + n_2'}, \qquad x'' = \frac{n_2''}{n_1'' + n_2''},$$

wobei x' und x'' in der eben angegebenen Weise besti
sind, so ist auch der letzten der Nebenbedingungen ge
Natürlich sind hiermit die 4 Größen n_1', n_2', n_1'', n_2'' 1
nicht vollkommen bestimmt; wir dürfen und wollen d
einmal die Summe $n_1' + n_2' + n_1'' + n_2''$ so wählen, wie es
dingung 2 vorschreibt und außerdem soll auch die Bedingu
erfüllt sein. Damit sind die Molekülzahlen bestimmt
außerdem ist auch der letzten der noch zu befriedige
Bedingungen, nämlich 4, genügt; denn Gleichung (41)
sich in die Form bringen

$$(n_1' + n_2')(x' - x) + (n_1'' + n_2'')(x'' - x) = 0,$$

wobei $x = k_2$ zu setzen ist. Da nun

$$\frac{x' - x}{x - x''} = \frac{v' - v}{v - v''}$$

für $x = k_2$, $v = k_3$, so ist auch

$$(n_1' + n_2')(v' - v) + (n_1'' + n_2'')(v'' - v) = 0,$$

was mit (43) identisch ist.

Wenn die Phasen in der eben angegebenen Weise gev
sind, so sagen wir, das System befindet sich in der La
Wir denken uns nun eine beliebige andere Lage des Syst
die Lage β, in der aber wieder die Nebenbedingungen e
sein sollen. Die Anzahl der Phasen braucht jetzt nicht glei
zu sein, sondern sie darf größer sein. Der ersten Phase
spricht der Punkt $x'v'\psi'$, die zweite Phase wird durch x''
repräsentiert usw. Natürlich haben jetzt x', v', ψ'; x'', v'', ψ'
andere Werte als die ebenso bezeichneten Größen bei
Lage α. Auch in der Lage β liegt jeder der Punkte x', v'
x'', v'', ψ''; ... auf der ψ-Fläche und zwar oberhalb
Tangentialebene der Fig. 6, da diese vollständig unterhalb
Fläche verläuft. Es muß also auch der nach der Sch
punktskonstruktion zu gewinnende Punkt $x v \psi$ in der La
oberhalb der Tangentialebene liegen, und zwar auf de
$x = k_2$, $v = k_3$ errichteten Senkrechten, wie aus den Ne
bedingungen 3 und 4 folgt. Wir erkennen also, in der La
hat ψ einen größeren Wert als in der Lage α, die La
entspricht dem Minimum von ψ, sie ist also identisch mi
Ruhelage 0.

Drückt man die Bedingungen für die Ruhelage analytisch aus, so erhält man die schon von van der Waals aufgestellten Beziehungen

$$(44)\quad \begin{cases} \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x'}\right)_{v' T} = \left(\frac{\partial \psi''}{\partial x''}\right)_{v'' T}, \quad \left(\frac{\partial \psi'}{\partial v'}\right)_{x' T} = \left(\frac{\partial \psi''}{\partial v''}\right)_{x'' T}, \\ \psi' - v' \left(\frac{\partial \psi'}{\partial v'}\right)_{x' T} - x' \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x'}\right)_{v' T} = \psi'' - v'' \left(\frac{\partial \psi''}{\partial v''}\right)_{x'' T} \\ \qquad\qquad - x'' \left(\frac{\partial \psi''}{\partial x''}\right)_{v'' T}. \end{cases}$$

Die beiden ersten Gleichungen sagen aus, daß die Tangentialebenen in A und B parallel sind und nach der dritten ist das auf der ψ-Achse von den zwei Tangentialebenen abgeschlagene Stück gleich lang. Die zwei Tangentialebenen sind also identisch. Zu den Beziehungen (44) treten natürlich noch die Nebenbedingungen. Man erkennt auch ohne weiteres, wie die Verhältnisse in dem Fall liegen, wo sich das Gemisch in der Ruhelage in 3 oder 4 Phasen spaltet. Die vorangehenden Betrachtungen gelten auch für das Gleichgewicht flüssig-fest sowie für das zweier fester Modifikationen.

Für einen einzigen Stoff spezialisieren sich die vorangehenden Betrachtungen dahin, daß an Stelle der ψ-Fläche eine ψ-Kurve tritt, und koexistierende Phasen werden durch die Berührungspunkte der Doppeltangentiale dargestellt.

Eine analoge Rolle wie der ψ-Fläche bei einem binären Gemisch kommt nach van der Waals[1]) der ζ-Fläche bei einem ternären Gemenge zu. Das thermodynamische Potential ζ ist definiert durch $\zeta = \psi + p v$. Sind n_1, n_2, n_3 die Molekülzahlen der einzelnen Stoffe und setzt man

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3}, \quad y = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3},$$

so ist ζ Funktion von x, y, T und p, also

$$\zeta = \zeta(x, y, T, p).$$

Stellt man diese Beziehung, in der man p und T als konstant ansieht, graphisch dar, so erhält man die ζ-Fläche. Die Gleichgewichtsbedingungen lassen sich, wie man ohne weiteres

1) J. D. van der Waals, Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam. March 20. 1902. p. 448.

erkennt, in analoger Weise ableiten wie bei einem binären Gemisch.

Kuenen[1]) leitet die Gleichgewichtsbedingungen auf Grund der Phasenregel ab, wir dagegen können umgekehrt aus den Gleichgewichtsbedingungen die Phasenregel beweisen, allerdings gelingt das nur für die eben betrachteten Fälle, also nur bei einem einzigen Stoff sowie bei den binären und ternären Gemischen. Wir nehmen zunächst an, daß nur ein einziger Stoff vorhanden ist, die zugehörige ψ-Kurve ist in Fig. 7 gezeichnet, es ist hier ebenso wie in Fig. 5 angenommen, daß zwei feste Modifikationen vorhanden sind, existiert nur eine oder sind mehr als zwei vorhanden, so lassen sich die nachfolgenden Betrachtungen auch anwenden, sie gelten ferner auch dann, wenn für einen oder mehrere der festen Zustände das Volumen größer ist als das des flüssigen Gebietes.

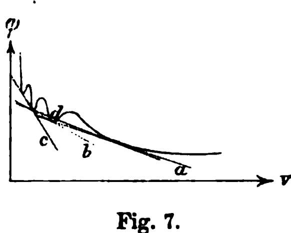


Fig. 7.

Wir ändern jetzt die Temperatur allmählich, denken uns zu jedem Wert von T die zugehörige ψ-Fläche konstruiert und betrachten die Richtungsänderungen, die dabei die Doppeltangenten erfahren. Wenn die Tangenten a und c parallel sind, so werden sie doch nicht identisch sein, sondern die eine wird oberhalb der anderen liegen, und die den zugehörigen 4 Berührungspunkten entsprechenden Phasen können also nicht gleichzeitig koexistieren. Wenn dagegen die Tangenten c und b oder d und b gleiche Richtung haben, so sind sie identisch und ihre Berührungspunkte entsprechen 3 Phasen, die miteinander im Gleichgewicht sind. Wir wollen zwei solche Tangenten, die sich so verhalten wie c und b oder b und d als benachbart bezeichnen. Wir betrachten nun irgend zwei benachbarte Tangenten, z. B. b und c; um den Wert von T zu finden, für den sie identisch werden, braucht man nur die Gleichung, welche ausdrückt, daß die Richtungen von b und c gleich sein wollen, nach T aufzulösen. Will man diese Beziehung wirklich aufstellen, so muß man die Zustandsgleichung auch für

1) J. P. Kuenen, l. c. p. 31 u. 208.

die festen Zustände kennen. Es genügt jedoch für das Folgende, daß eine Beziehung der angegebenen Art wirklich existiert, ihre Lösung sei T_1. Freilich können wir ohne Benutzung der Zustandsgleichung nicht entscheiden, ob T_1 reell und positiv ist; nur wenn T_1 reell und > 0 ist, tritt die Koexistenz der 3 Phasen bei einer physikalisch möglichen Temperatur ein; während sonst nur das Gleichgewicht zweier Phasen realisierbar ist. Daß bei der Temperatur T_1 außer der Tangente c noch eine andere Tangente mit b identisch wird, ist natürlich ausgeschlossen. Bei einem einzigen Stoff können also höchstens 3 Phasen im Gleichgewicht nebeneinander bestehen. Ganz analog ergibt sich durch Betrachtung der ψ-Fläche, daß bei einem binären Gemisch höchstens 2 benachbarte Tangentialebenen zusammenfallen können, jede derselben berührt die Fläche in 3 Punkten, die 6 Berührungspunkte gehen jedoch in 4 über, in dem Moment, wo die Tangentialebenen identisch werden. Die Maximalzahl koexistierender Phasen ist also 4. Bei einem ternären Gemisch läßt es sich durch Änderung des Druckes und der Temperatur erreichen, daß höchstens 5 Phasen nebeneinander bestehen. Damit ist die Phasenregel bewiesen.

Kann es nun vorkommen, daß die Maximalzahl koexistierender Phasen nicht erreicht wird? Betrachten wir den Fall eines einzigen Stoffs. Wir denken uns die Zustandsfläche, also die Beziehung zwischen p, V und T konstruiert und projezieren die verschiedenen Grenzkurven auf die pT-Ebene. Wenn nun die Projektionen dieser Kurven z. B. die Gestalt der Linien α, β, γ in Fig. 8 haben, so ist das Gleichgewicht dreier Phasen ausgeschlossen; α entspricht natürlich der Verdampfungskurve, β der Schmelzkurve und γ der Verwandlungskurve fest fest. Bakhuis Roozeboom[1]) hält es nicht für unmöglich, daß die Verhältnisse so liegen, wie in der letzten Figur, auch mir scheint dies nicht ausgeschlossen zu sein. Etwas Bestimmtes

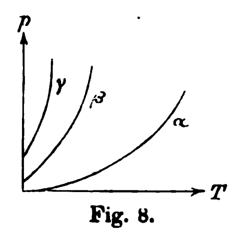


Fig. 8.

1) B. Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre. Braunschweig 1901. 1. Hft. p. 93.

läßt sich natürlich nicht sagen, solange man die Zustandsgleichung für den festen Zustand nicht kennt.

Wir gehen nun zum Schluß auf die Frage nach der Gestalt der praktischen Isothermen eines binären Gemisches ein. Diese Aufgabe ist, falls beide Komponenten im flüssigen Zustande vollkommen mischbar sind, schon gelöst[1]), wir beschäftigen uns daher gleich mit dem Fall, wo die zwei Stoffe als Flüssigkeiten nicht vollkommen mischbar sind. Auf der ψ-Fläche existiert dann eine dreifache Tangentialebene, die in den Punkten 1, 2, 3 (siehe Fig. 9) berührt. Die Kurven 1 F 3, 3 F_1 2 und 2 B A 1 sind die Binodalkurven, also der Ort der Berührungspunkte der Doppeltangentialebenen. Wir betrachten nun ein beliebiges Gemisch, das sich aber in einem solchen Zustande z. B. in α befinden soll, daß es sich in zwei Phasen α_1 und α_2 spaltet. Der Punkt α liegt auf der abwickelbaren Fläche, die von der Gesamtheit der Geraden gebildet wird, die die koexistierenden Phasen entsprechenden Punkte verbinden.

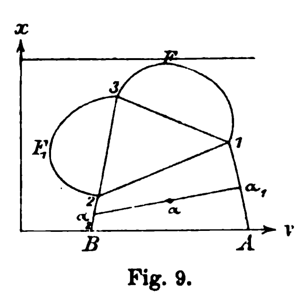


Fig. 9.

Wir bilden nun für diese abwickelbare Fläche und zwar im Punkte α die Größe $(\partial\psi/\partial v)_x$, sie hat denselben Wert wie $(\partial\psi/\partial v)_x$ gebildet für die Stelle α_1 oder α_2; denn die Punkte α, α_1, α_2 liegen ja auf demselben von zwei benachbarten Geraden der abwickelbaren Fläche eingeschlossenen ebenen Streifen. Die Punkte α_1 und α_2 liegen nun bereits auf solchen Teilen der ψ-Fläche, die homogenen Zuständen entsprechen, für solche Zustände gilt aber die thermodynamische Formel $(\partial\psi/\partial v)_x = -p$; da ferner für das System in α der Druck ebenso groß ist wie der Druck in α_1, so stellt die für die Stelle α gebildete Größe $-(\partial\psi/\partial v)_x$ den Druck in α dar. Die Beziehung $-(\partial\psi/\partial v)_x = p$ gilt also auch für die abwickelbare Fläche.

Wir betrachten jetzt ein solches Gemisch, dessen x so beschaffen ist, daß die Ebene x = konst. das Dreieck der Fig. 9 schneidet, doch möge x zunächst kleiner sein als das

1) Siehe J. P. Kuenen, l. c. p. 53.

von Punkt 1. Befindet sich das Gemisch in einem solchen Punkte x, v, in dem die Verflüssigung eben begonnen hat, und errichtet man in $x\,v$ eine Senkrechte, so trifft diese in β die abwickelbare Fläche und in β' die nur den homogenen Zuständen entsprechende ψ-Fläche. Nun ist, wie aus der geometrischen Anschauung folgt, $-(\partial\psi/\partial v)_x$ für β' größer als $-(\partial\psi/\partial\psi)_x$ für β, es ist also der Druck p in β' größer als in β. Zeichnen wir also die theoretische und praktische Isotherme (siehe Fig. 10), so verläuft unmittelbar nach Beginn der Kondensation die praktische Isotherme unterhalb der theoretischen. Liegen die Verhältnisse so wie in Fig. 9, so folgt aus den Konowalowschen Gesetzen, daß von Beginn a der Verflüssigung an bei Volumverkleinerung der Druck längs der praktischen Isotherme zunächst zunimmt bis zu dem Moment b, wo die 3. Phase erscheint, die in Fig. 9 durch 3 repräsentiert wird. Von jetzt an bleibt der Druck konstant bis zum Punkt c, also bis Phase 1 verschwunden ist. Hierauf steigt bei weiterer Volumverkleinerung die Isotherme rasch in die Höhe und mündet schließlich bei d in die theoretische Isotherme ein. Wenigstens in der Gegend unmittelbar bevor dies geschieht, muß die letztere unterhalb der beobachteten Kurve verlaufen, wie sich sofort aus der ψ-Fläche durch Deutung der Größe $-(\partial\psi/\partial v)_x$ ergibt. Bei demjenigen Gemisch, dessen x gleich dem von Punkt 1 in Fig. 9 ist, ist das Stück $a\,b$ der praktischen Isotherme auf die Länge Null zusammengeschrumpft. Dem Maxwell-Clausiusschen Kriterium zufolge müssen bei der Isotherme in Fig. 10 die Flächenstücke $d\,e\,g\,c\,d$ und $g\,f\,a\,b\,g$ gleich sein.

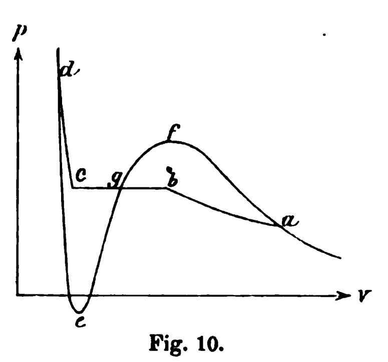


Fig. 10.

(Eingegangen 20. März 1908.)

6. *Über die Dispersion des Steinsalzes und Sylvins im Ultrarot; von F. Paschen.*

Trotz zahlreicher Messungen, einerseits von Langley[1]), andererseits von Rubens[2]) allein und mit verschiedenen Mitarbeitern, ist die Dispersion von Steinsalz und Sylvin im Ultrarot noch nicht so genau bekannt, wie es bei den heutigen Hilfsmitteln möglich und im Hinblick auf die häufige Verwendung besonders des Steinsalzes für Strahlungsmessungen wünschenswert ist. Nur die neuesten Messungen Langleys am Steinsalz sind bis etwa 2,3 μ von bewundernswerter Präzision. Darüber hinaus scheinen sie weniger genau. Jenseits 6,4 μ liegen für Steinsalz nur die Messungen von Rubens vor, welche noch weniger genau sind, dafür aber bis zu außerordentlich langen Wellen reichen. Bis 8,7 μ hat Rubens durch Vergleich mit einem Fluoritprisma auf Grund meiner Dispersionsbestimmung des Fluorits Brechungsexponenten ermittelt. Darüber hinaus werden schmale Prismen und Gitter mit großer Gitterkonstanten benutzt, um genügende Energie zu erhalten. Die Resultate sind entsprechend der großen Unreinheit des Spektrums naturgemäß ziemlich unsicher. Für Sylvin liegt eine Messung von J. Trowbridge vor, in der bis 5,9 μ ein Rowlandgitter benutzt wird. Darüber hinaus, bis 11 μ, verwendet Trowbridge Gitter mit großer Gitterkonstanten. Seine Resultate aber sind um relativ große Beträge bereits im Sichtbaren fehlerhaft. Die Literatur ist zusammen-

1) S. P. Langley, Ann. de chim. et phys. (6) **9.** p. 433. 1886; Ann. of the Astrophys. Observ. of the Smithsonian Institution **1.** p. 219. 1900.

2) H. Rubens, Wied. Ann. **45.** p. 254. 1892; **53.** p. 278. 1894; **54.** p. 482. 1895; H. Rubens u. B. W. Snow, Wied. Ann. **46.** p. 585. 1892; H. Rubens u. E. F. Nichols, Wied. Ann. **60.** p. 45. 1897; H. Rubens u. J. Trowbridge, Wied. Ann. **60.** p. 733. 1897; J. Trowbridge, Wied. Ann. **65.** p. 612. 1898.

gestellt von F. F. Martens[1]), dessen Anmerkungen p. 620, 621, 625 zur Illustration des Gesagten etwas beitragen können.[2]) Es scheint, daß die von Rubens und seinen Schülern benutzten Prismen ungenügend plane Flächen hatten, wie auch Martens vermutet.

Nachdem ich durch die Freundlichkeit des Hrn. Dr. H. Hauswaldt größere klare Sylvinkristalle und durch das Entgegenkommen des Hrn. Kommerzienrates Lichtenberger in Heilbronn noch größere Steinsalzstücke erhalten habe, konnte ich Sylvin- und Steinsalzprismen zum Studium des ultraroten Spektrums benutzen. Ich habe zunächst die Wellenlängenskale dieser Prismen so genau, bzw. für Steinsalz vielleicht noch etwas genauer bestimmt als früher diejenige eines Fluoritprismas. Diese Messungen, welche für Steinsalz bis 16 μ, für Sylvin bis 17,7 μ reichen, dürften die oben skizzierte Lücke ausfüllen und das Gebiet exakter Wellenlängenmessungen im Ultrarot, welches bisher nur bis etwa 9,4 μ reichte, erheblich erweitern. Sie werden ferner denjenigen erwünscht sein, welche in Ermangelung eines Fluoritprismas bei Benutzung eines Steinsalzprismas jenseits 4 μ erheblichen Unsicherheiten ausgesetzt waren.

Die benutzte Methode ist diejenige Langleys, welche bisher für längere Wellenlängen allein brauchbare Resultate ergeben hat. Als Gitter diente bis etwa 11 μ ein planes Reflexionsgitter von Rowland mit 40 Strichen pro Millimeter, auf Rowlands letzter Maschine unter seiner Aufsicht geteilt. Die geteilte Fläche ist 8 cm breit. Es ist das bessere der zwei Gitter, welches E. Giesing[3]) für die absolute Messung einer Wellenlänge benutzt hat. Aus Giesings Arbeit folgt, daß es noch in sehr hoher Ordnung (die 81te ist noch zu exakter Messung verwandt) der Theorie gemäß sich verhält. Mittels zweier silberner Hohlspiegel wurde das Spektrum dieses Gitters auf dem Spalte des Spektrobolometers scharf ent-

1) F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6**. p. 619—626. 1901.

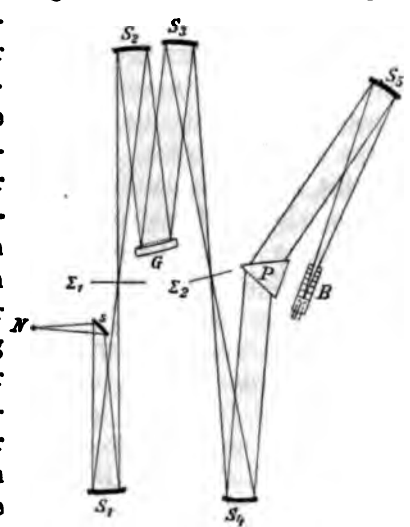
2) Die Beurteilung der letzten Langleyschen Arbeit seitens des Hrn. Martens, die sich z. B. darin bekundet, daß in Langleys Brechungsexponenten die 5te Dezimale einfach weggelassen wird, obwohl die 6te von Langley angegeben wird, entspricht den Tatsachen nicht.

3) E. Giesing, Ann. d. Phys. **22**. p. 333. 1907.

worfen, so daß allein durch Drehung des Gittertisches ein beliebige Wellenlänge des Gitterspektrums zur Koinzidenz mi dem Spalte gebracht werden konnte. Zur Definition der Wellen-länge diente die objektiv auf dem Spalte abgebildete Natrium-linie einer bestimmten höheren Ordnung, während die daraus berechneten koinzidierenden Wellenlängen bestimmter niedere Ordnungen bolometrisch im Prismenspektrum festgelegt wurden nachdem die Natriumflamme durch eine Nernstlampe ersetz war. Der Spalt des Gitterapparates wurde so schmal gehalten daß in den Prismenapparat ein Wellenlängengebiet gelangte dessen Energiekurve nicht breiter war, als die einer homogene Spektrallinie. Trowbridge glaubt durch Verbreiterung de Gitterspaltes die Dispersion des Gitterspektrums gleich de des Prismenspektrums machen zu dürfen, um größere Energi zu erhalten, übersieht aber, daß dabei die Definition der Wellen länge beträchtlich leiden kann. Solange die Energie zur Messung genügt, ist es angezeigt, die Dispersion des Gitterspektrum so groß wie möglich zu machen. Mit dem empfindlichere Bolometer wird daher im allgemeinen die größere Genauigkei erzielt. Ich glaube, schon durch mein erheblich empfindlichere Galvanometer eine größere Bolometerempfindlichkeit benutz zu haben als frühere Beobachter.

Von 11 μ an benutzte ich ein selbstgefertigtes plane Reflexionsgitter aus Neusilber mit zehn Strichen pro Milli meter. Es wurde auf einem Abbeschen Komparator durc Kopieren des Komparatormaßstabes geteilt und gab gute De finition bis zur Natriumlinie 40ter Ordnung. Auch bei ihn konnte das sichere Verfahren angewandt werden, die zu messend Wellenlänge durch Koinzidenz mit einer sichtbaren Linie höhere Ordnung objektiv exakt auf dem Spalte des Spektrobolometer abzubilden. Auch hier wurde durch Verengung des Gitter-spaltes die Dispersion des Gitterapparates beträchtlich größe gehalten als die des Prismenapparates. Nur bei den zwe längsten Wellenlängen wurde der Gitterspalt etwas erweitert aber nicht so viel, daß die Energiekurven des Prismenbilde breiter geworden wären. Mehrere Wellenlängen sind mi beiden Gittern gemessen, ohne daß die Resultate verschiede wurden. Die Anordnung ist skizziert in der nachstehende Figur.

Das Rowlandgitter mit 40 Strichen war nur unwesentlich lichtstärker für lange Wellenlängen niederer Gitterordnungen, als das früher von mir benutzte konkave Rowlandgitter mit 140 Strichen pro Millimeter. Reduziert auf gleiche Dispersion dürfte es sogar vielleicht etwas lichtschwächer sein. Dagegen war es außerordentlich lichtstark in seinen hohen Ordnungen. Das von mir selbst gemachte Gitter zeigte in niederer Ordnung für Beugungswinkel nach der einen Seite etwa die vierfache Lichtstärke als für solche nach der anderen Seite. Es scheint, daß die Lichtstärke des Gitters für lange Wellen sehr von der Tiefe der Furchen abhängt. Ein anderes selbstgefertigtes Gitter mit weniger tiefen Furchen (10 pro Millimeter) war sogar lichtschwächer als das Rowlandgitter mit 40 Strichen pro Millimeter.



N Nernstfaden.
s Planspiegel.
$S_1 S_2 S_3 S_4 S_5$ silberne Konkavspiegel.
Σ_1 Σ_2 Spalte.
G planes Reflexionsgitter.
P Prisma.
B Bolometer.

Der Prismenapparat bestand in einem großen Spektrometer von Fuess, der Winkelmessungen mit einer Genauigkeit von 1 Sek. gestattet. Er ist mit silbernen Konkavspiegeln von 35 cm Brennweite ausgestattet.[1]) Es wurde sowohl mit Bolometerstreifen verschiedener Breite, wie auch mit Thermosäulen nach Rubens gearbeitet. Letztere waren aus erheblich dünneren Materialien, hier zum Teil unter Mitwirkung des Hrn. Weller gefertigt, als die käuflichen Säulen, so daß die Temperaturerhöhung bei Bestrahlung bedeutend schneller vor sich ging. Sie waren auch anders montiert, so daß Störungen durch Luftströmungen fortfielen, und daß sie leicht gegen Bolometer

1) Die Spiegel sind so angeordnet, daß die Reflexion unter möglichst kleinem Inzidenzwinkel erfolgt. Bei den käuflichen Spiegeleinrichtungen ist hierauf nicht genügend Gewicht gelegt.

ausgetauscht werden konnten. Vor den empfindlichen Lö
stellen befand sich ein Spalt. Für die okulare Einstellun
der Natriumlinie auf diesen Spalt, welche Ausgangspunkt jed
Messung war, betrachtete man das objektiv auf den Spal
backen scharf entworfene Bild mit einem Fernrohr von d
Spiegelseite aus, da die Lötstellen hinter dem Spalt fast kei
Lücke mehr freiließen.

Bis zur Wellenlänge 8 μ betrug die Breite der Bolomete
streifen oder der Blenden vor der Thermosäule 3 Bogenminute
jenseits 8 μ bis zu 12 Bogenminuten.

Das Bolometer ist bei guter Abgleichung der beid
Streifen, wie solche mit Lummer-Kurlbaumscher Platinfol
möglich ist, empfindlicher als eine Rubenssche Thermosäu
(gleicher Breite). Allein in den kleinen und niederen Räum
des Tübinger Institutes, in denen sich die Lufttemperatur b
Anwesenheit nur eines Menschen sehr schnell ändert, kann d
hohe Empfindlichkeit des Bolometers nicht so ausgenutzt werde
wie es in großen und besonders hohen Räumen möglich i
Infolgedessen erwies sich hier die Thermosäule als mindeste
ebensogut brauchbar. Ihre Handhabung unter den Störung
der wechselnden Lufttemperatur war jedenfalls bedeutend ei
facher. Nur bei luftdichtem Abschluß der zwei empfindlich
Bolometerstreifen konnte ich hier bisher die volle Empfin
lichkeit des Bolometers erreichen, mit der ich früher in höher
Räumen ohne Schwierigkeit gearbeitet habe.

Das benutzte Sylvinprisma hat die Dimensionen: Hö
5 cm, Breite der brechenden Fläche 4 cm, Winkel 53,4°. D
benutzte Steinsalzprisma hat die Dimensionen: Höhe 6 c
Breite der brechenden Fläche 7,5 cm, Winkel 50°.

Die Prismen wurden von der Firma Zeiss geschliffe
Es erwies sich aber als notwendig, sie hier selber zu poliere
Dies geschah mit einer von Zeiss gelieferten Poliervorrichtu
auf einer planen Asphaltfläche mit Wasser und Pariser Ro
bis die Fläche plan und poliert war. Danach wurde d
Fläche auf einer über planes Glas straff gespannten, mit abs
lutem Alkohol befeuchteten Kattunfläche kurz nachpolie
Hierdurch erhalten die Flächen eine bedeutend bessere Polit
und vor allem längere Haltbarkeit, selbst wenn sie nur weni
Male über die Kattunfläche hin- und herbewegt werden, u

ihre Planheit nicht zu gefährden. Nach allerdings ziemlich mühseligen Versuchen gelang es, Flächen von 7 × 7 cm² so plan zu polieren, daß der Prismenwinkel auf eine Bogensekunde konstant war.[1]) Zur Messung des Winkels diente ein zweites großes Spektrometer von Fuess, dasselbe, welches Hr. Giesing benutzte, und welches Winkelmessungen mit einer tatsächlichen Genauigkeit von 1 Sek. gestattet.

Die Messungen sind zunächst Differenzmessungen des Winkels zwischen der okular eingestellten Natriumlinie und dem bolometrisch ermittelten ultraroten Streifen bestimmter größerer Wellenlänge.[2]) Zur Reduktion des Winkels auf das bolometrisch eingestellte Bild der Natriumlinie habe ich wie früher[3]) genau die Abweichung zwischen bolometrischer und okularer Einstellung auf eine Linie für jedes Bolometer oder jeden Thermosäulenspalt ermittelt. Es sei nochmals ausdrücklich betont, daß die Abweichungen oft von einer nicht zu vernachlässigenden Größe waren, wie folgende Bestimmung für einen Thermosäulenspalt von 3 Min. Breite zeigt.

Bolometrische minus-okulare Einstellung ermittelt an dem ungebrochenen Bilde des Spektrobolometers (bei abgenommenem Prisma) bei verschiedenen Temperaturen an verschiedenen Tagen in Minuten:

19° C.		17° C.	15° C.	
+ 0,290	+ 0,268	+ 0,284	+ 0,273	+ 0,253

Ferner wurde eine genaue Bestimmung des Brechungsexponenten für Natriumlicht bei verschiedenen Zimmertemperaturen vorgenommen.

Jede der in Tab. I angeführten Zimmertemperaturen war einen Tag lang konstant gehalten. Man beobachtete öfter hintereinander bei dieser gleichen Temperatur. Da aber während

1) Dies gelang bei großen Prismen erst, als die Prismen beim Polieren mit dicken Handschuhen gefaßt wurden. Bei direkter Berührung mit der Hand scheint die Erwärmung des Prismas zu ungleichmäßig zu sein.

2) Meine letzte Dispersionsbestimmung des Fluorits beruht ebenfalls auf solcher Differenzmessung und bezieht sich daher auf diejenige Temperatur, bei der der Brechungsexponent für die Wellenlänge 0,58982 μ 1,43393 beträgt. Die angegebenen Temperaturen sind nur noch für die Differenz von Belang. Diese Bestimmung ist also mit meinen früheren vergleichbar und Hrn. Martens Bemerkung p. 616 Anm. 5 l. c. nicht zutreffend.

3) F. Paschen, Wied. Ann. 53. p. 318. 1894.

jeder Messung durch die Anwesenheit des Beobachters u
der Flamme die Temperatur um mindestens 0,3° C. stieg, (
großen Prismen aber nur an den Kanten solchen schnell
Temperaturänderungen folgten, ist hierdurch eine Grenze d
Genauigkeit gegeben, so daß die 6te Dezimale nur noch s
einige Einheiten sicher ist. Für Steinsalz sind die Brechun
exponenten im Ultrarot angeschlossen an den Brechun
exponent für Natriumlicht bei 18,0° C.; die angegebenen We
beziehen sich also auf 18,0° C. unter der Annahme, daß (
Differenz des ultraroten Brechungsexponenten gegen den d
Natriumlichtes nicht von der Temperatur abhängt. Da d
nicht genau zutrifft, sind die Beobachtungstemperaturen a
gegeben. Soweit sie von 18,0° abweichen, käme eine jetzt no
nicht bekannte Temperaturkorrektion in Betracht. Die Beoba
tungen für Sylvin sind in gleicher Weise auf 15,0° C. reduzie

Beobachtungen an Steinsalz.

Tabelle I.

Prismenwinkel 50° 1′ 38,39″; mittl. Fehler 0,55″.

Brechungsexponent n für die Wellenlänge 0,58932 μ (Einstellung auf d
dunklen Zwischenraum zwischen den beiden gut getrennten Natriumlini

Temp. °C.	n beob. 1,544	n ber. 1,544	Δ beob.-ber. Einh. 6te Dez.
12,0	510	514	− 4
13,6	460	460	0
14,4	434	434	0
15,6	393	393	0
16,8	344	354	−10
17,2	340	340	0
17,8	321	320	+ 1
18,25	310	305	+ 5
19,1	284	277	+ 7
19,4	270	267	+ 3
19,4	268	267	+ 1
20,0	245	246	− 1
20,1	242	243	− 1
20,2	238	239	− 1
20,3	234	236	− 2
21,3	199	202	− 3

Die berechneten Werte entsprechen der Interpolationsformel:

$$n_t = 1{,}5444134 - (t - 15)\,0{,}0000335.$$

Für 18,0° C. folgt als Wert 1,544313. Dieser liegt allen bolometrischen Messungen zugrunde.

Tabelle II.

Weitere okulare Beobachtungen reduziert auf 18,0° C.

Linie	H_β	H_α	H_e	K[1]
λ (μ)	0,486149	0,656304	0,706548	0,766529
n_{18}	1,553399	1,540672	1,538638	1,536712

Die bolometrischen Messungen enthält Tab. III. m/n bedeutet, daß die Natriumlinien m^{ter} Ordnung auf dem Prismenspalt abgebildet waren, und im Spektrum n^{ter} Ordnung die Wellenlänge $m/n \times 0{,}58932\,\mu$ beobachtet wurde. δ ist die beobachtete Minimalablenkung, mi. F. δ ihr mittlerer Fehler, mi. F. λ ist der Wellenlängenbetrag, der mi. F. δ entspricht, mi. F. n ist der mittlere Fehler des Brechungsexponenten n.

Hr. F. F. Martens hat zur Darstellung der 1901 vorliegenden Beobachtungen im Ultrarot und eigener im Sichtbaren und Ultraviolett Konstanten der Kettelerschen Dispersionsformeln für Flußspat, Steinsalz und Sylvin berechnet. Für Flußspat stellt die Martenssche Formel meine Beobachtungen nicht besser dar, als die von mir früher berechneten Formeln. Meinen neuesten Beobachtungen über Flußspat, welche Martens nicht berücksichtigt, welche nach meiner Meinung aber die sichersten sind, entsprechen die von mir berechneten[2]) Formeln jedenfalls für Interpolationszwecke bei Strahlungsmessungen erheblich besser.

Auch zur Darstellung der vorliegenden Beobachtungen an Steinsalz und Sylvin genügen die Formeln von Martens nicht. Sollen für Steinsalz ferner auch die Martenschen Beobachtungen im Ultraviolett mit dargestellt werden, so entsteht eine große Schwierigkeit dadurch, daß die ursprünglichen Beobachtungen von Martens, nach welchen Formeln berechnet

---

1) Die stärkere der zwei weit getrennten Kaliumlinien, Wellenlänge nach H. Hermann, Ann. d. Phys. 16. p. 684. 1905.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. 4. p. 303. 1901.

Steinsalz.

m/n	λ	δ	mi. F. δ	n	mi. F. λ	mi. F. n 0,0000	Zahl Beob.	Temp. ° C.
1	0,58932	81° 30′ 26,26″		1,544313				18,0
4/3	0,78576	80 59 7,12	1,75″	1,536138	0,000313	076	4	18,2
6/4	0,88898	80 50 59,44	2,90	1,534011	0,000681	127	4	18,8
5/3	0,98220	80 44 58,24	1,16	1,532435	0,0008555	051	4	18,8
4/2	1,1786	80 37 6,28	0,94	1,530872	0,000496	041	8	18,4
6/2	1,7680	80 25 55,90	1,30	1,527440	0,00189	057	5	18,5
4/1	2,3573	80 19 55,60	1,04	1,525363	0,00192	046	4	18,2
10/2	2,9466	80 14 52,12	0,87	1,524534	0,00166	038	6	18,1
6/1	3,5359	80 9 41,86	1,19	1,523173	0,00214	052	5	18,5
7/1	4,12524	80 3 54,16	1,97	1,521648	0,00321	087	5	18,2
17/2	5,0092	29 53 46,30	2,63	1,518978	0,00362	116	6	15,6
10/1	5,8932	29 42 31,96	6,79	1,516014	0,00796	299	5	17,5
22/2	6,4825	29 33 30,16	5,54	1,513628	0,00598	244	6	15,2
24/2	7,0718	29 23 47,92	4,64	1,511062	0,00460	205	9	16,1
13/1	7,6611	29 18 26,50	2,74	1,508318	0,00250	121	6	16,9
27/2	7,9558	29 7 48,36	5,26	1,506804	0,00464	232	8	15,4
15/1	8,8398	28 49 45,22	2,84	1,502035	0,00221	126	6	15,9
17/1	10,0184	28 22 16,36	8,05	1,494722	0,00546	358	7	16,0
20/1	11,7864	27 33 59,76	7,03	1,481816	0,00392	314	7	15,8
22/1	12,9650	26 56 25,12	14,64	1,471720	0,00731	657	7	15,4
24/1	14,1436	26 15 1,30	11,44	1,460547	0,00515	516	9	15,7
25/1	14,7330	25 52 20,74	7,42	1,454404	0,00308	262	5	14,8
26/1	15,3223	25 26 54,40	8,06	1,447494	0,00323	365	7	17,3
27/1	15,9116	25 3 11,02	10,25	1,441032	0,00388	466	6	14,6

sind, große Fehler haben. Für das sichtbare Gebiet berichtigt Martens diese später.[1]) Für das Ultraviolett schreibt er: „Auch die Exponenten in dem Gebiet von 231—400 $\mu\mu$ werden mit einem ähnlichen Fehler behaftet sein“ (Fehler von 20 Einheiten der 5ten Dezimalen). Er berechnet aber keine neuen Formeln. Wegen der Unsicherheit der Beobachtungen im Ultraviolett habe ich nur einige Wellenlängen der Martensschen Beobachtungen nach seiner Angabe korrigiert und mit verwendet zur Aufstellung von Formeln, welche also besonders für das sichtbare und ultrarote Gebiet als Interpolationsformeln für Strahlungsmessungen dienen können.

Die Annahme von mehr als einer Eigenschwingung im Ultrarot ist zur Darstellung des vorliegenden Materiales unnötig. Da die Wellenlänge dieser Eigenschwingung aber nicht genau mit der von Rubens bestimmten Wellenlänge der „Reststrahlen“ des Steinsalzes übereinstimmt, könnte man nach Martens verfahren, die Rubenssche „Reststrahlen“-Wellenlänge für eine Eigenschwingung einsetzen und den dadurch entstehenden Schaden durch die Annahme einer weiteren Eigenschwingung wieder gut zu machen suchen. Allein es zeigt sich beim Steinsalz wie beim Flußspat, daß dadurch nicht einmal ein so guter Anschluß erzielt wird, wie bei der Annahme einer einzigen, von der Rubensschen „Reststrahlen“-Wellenlänge abweichenden Eigenschwingung.

Bei Flußspat liegt die aus meinen Dispersionsbestimmungen von mir berechnete eine Wellenlänge bei 35,5 μ. Rubens hat zwei hervortretende Reflexionsmaxima bei 24 und 31,6 μ beobachtet. Martens muß zur Darstellung der Beobachtungen außer diesen noch eine Eigenschwingung bei 40,52605 μ annehmen. Bei dieser Wellenlänge hat Rubens kein hervortretendes Reflexionsmaximum beobachtet. Danach liegt die Sache doch möglicherweise so, daß die Rubensschen „Reststrahlen“-Wellenlängen entweder zu fehlerhaft sind, als daß ihre Werte in die Dispersionsgleichungen übernommen werden könnten, oder daß sie sich nicht auf diejenige Eigenschwingung beziehen, welche aus größerer Ferne den Dispersionsverlauf regelt. Die erste Eventualität ist im Hinblick auf den nicht

1) F. F. Martens, Ann. d. Phys. 8. p. 460. 1902.

beobachteten Verlauf des zu den Beobachtungen benutzt
kontinuierlichen Spektrums und die nicht bekannte selekti
Absorptionsfähigkeit der Thermosäule nicht ausgeschloss
Betreffs der zweiten ist zu bedenken, daß die Dispersion a
weiterer Ferne beeinflußt wird durch breite und starke A
sorptionsgebiete, während Maxima der „Reststrahlen“ bec
achtet werden in starken aber schmalen Absorptionsgebiet
Flußspat könnte z. B. sehr wohl die stärkste und breites
Eigenschwingung bei 35,5 μ haben. Damit würde die B
rechnung der Dispersionsbeobachtungen mit Hilfe der Ruben
schen „Reststrahlen“-Maximen und einer weiteren angenommen
Eigenschwingung nach dem Verfahren von Martens kei
physikalische Bedeutung mehr haben.

Ich habe geglaubt, aus diesen Gründen das Martenssc
Verfahren nicht anwenden zu sollen. Ich berechne die b
deutend einfachere Formel mit einer einzigen Eigenschwingu
im Ultrarot. Die Wellenlänge dieser Eigenschwingung b
rechnet sich für Steinsalz aus der Dispersion zu ungefä
60 μ, während Rubens ein „Reststrahlen“-Maximum b
51,2 μ findet. Aus ähnlichen Gründen ist für b^2 in Fl. II nic
ein beobachteter Wert der Dielektrizitätskonstanten eingeset

Bezüglich des Ultraviolett, wo Martens für Steinsalz u
Sylvin ebenfalls zwei Eigenschwingungen annimmt, habe i
keine Rechnungen zur Prüfung der prinzipiellen Berechtigu
der Martensschen Annahme gemacht, sondern vorläufig w
Martens zwei Eigenschwingungen angenommen, für die si
aber erheblich andere Konstanten ergeben, als bei Marten
nachdem die Martensschen Beobachtungen korrigiert sind.

Vergleich der Beobachtungen mit den Formeln:

$$\text{I.}\quad n^2 = a^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} - k\lambda^2 - h\lambda^4$$

$a^2 = 2{,}330165$ $\qquad \lambda_2^2 = 0{,}02547414$
$M_1 = 0{,}01278685$ $\qquad k = 0{,}0009285837$
$\lambda_1^2 = 0{,}0148500$ $\qquad h = 0{,}0_6286086$
$M_2 = 0{,}005343924$

$$\text{II.}\quad n^2 = b^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{M_2}{\lambda_2 - \lambda_2^2} - \frac{M_3}{\lambda_3^2 - \lambda^2}$$

$b^2 = 5{,}680137 \quad M_3 = 12059{,}95 \quad \lambda_3^2 = 3600.$

Die anderen Konstanten wie in I.

Tabelle IV.

λ beobachtet	n beobachtet	beobachtet—berechnet 0,0000 I	II	Beob.[2])
,185409	1,89848	+ 02	+ 06	M.
,204470	1,76964	+ 03	+ 07	"
,291868	1,61325	+ 02	+ 06	"
,858702	1,57932	+ 05	+ 10	"
,441587	1,55962	+ 23	+ 18	"
,486149	1,55338	− 09	− 04	"
	1,553406	+ 17	+ 22	L.
	1,553399	+ 10	+ 15	P.
,58902	1,544340	+ 05	+ 10	L.
,58932	1,544318	− 03	+ 02	P.
,656304	1,540672	− 09	− 04	"
	702	+ 21	+ 26	L.
,706548	1,538633	+ 04	+ 09	P.
,766529	1,536712	+ 09	+ 15	"
,76824	1,53666	+ 05	+ 10	M.
,78576	1,536138	− 39	− 34	P.
,88396	1,534011	− 01	+ 05	"
	1,534011	− 01	+ 05	L.
,972298	1,532582	− 60	− 55	"
,98220	1,532435	− 21	− 15	P.
1,036758	1,531762	− 09	− 03	L.
1,1786	1,530372	− 19	− 14	P.
	374	− 17	− 12	L.
1,555137	1,528211	− 14	− 09	"
1,7680	1,527440	− 07	− 01	P.
	441	− 06	00	L.
2,073516	1,526554	− 10	− 03	"
2,35728	1,525863	− 03	+ 05	P.
	849	− 17	− 09	L.
2,9466	1,524534	+ 10	+ 18	P.
3,5359	1,523173	+ 31	+ 42	"
4,1252	1,521648	+ 22	+ 36	"
	625	− 01	+ 13	L.
5,0092	1,518978	− 38	− 24	P.
5,8932	1,516014[1])	+ 50	+ 68	"
	5553	−411	−398	L.

1) Großer mi. Fehler.

2) Unter Beob. stehen folgende Beobachter: M. = Martens, L. = Langley, P. = Paschen, R. und N. = Rubens und Nichols.

Tabelle IV (Fortsetzung).

λ beobachtet	n beobachtet	beobachtet—berechnet 0,0000		Beob.
		I	II	
6,4825	1,513628	00	+ 17	P.
	467	−161	−144	L.
7,0718	1,511062	− 21	− 04	P.
7,6611	1,508318	+ 11	+ 26	"
7,9558	1,506804	− 24	− 08	"
8,8398	1,502035	+ 7	+ 19	"
10,0184	1,494722	− 23	− 19	"
11,7864	1,481816	+ 01	− 14	"
12,9650	1,471720	− 48	− 72	"
14,1436	1,460547	+ 50	+ 22	"
14,7330	1,454404	+ 28	+ 03	"
15,3223	1,447494	−424	−441	"
15,9116	1,441032	− 79	− 80	"
20,57	1,3735	+152 [1])	+917 [1])	R. u. N.
22,3	1,340	−775 [1])	+871 [1])	" "

Vergleich meiner Steinsalzbeobachtungen mit denen Langleys.

Langleys Beobachtungen werden dazu reduziert:

1. von 20° C. auf 18° C. (+0,000067),
2. von $m/n \times 0{,}58902$ auf $m/n \times 0{,}58932$.

Tabelle V.

m/n	λ P.	Langley beob.	Reduktion a 0,58932	n reduz.	P.—L. 0,000
3/2	,88398	1,533952	− 0,000008	1,534011	000
2/1	1,1786	1,530312	− 0,000005	1,530374	−002
3/1	1,7680	1,527377	− 0,000003	1,527441	−001
4/1	2,35728	1,525785	− 0,000003	1,525849	+014
5/1	2,9466	1,524359 [2])	− 0,000003	1,524423	+111
7/1	4,12524	1,521564	− 0,000006	1,521625	+023
10/1	5,8932	1,515497 [3])	− 0,000011	1,515553	+461
11/1	6,4825	1,513418 [4])	− 0,000013	1,513467	+161

1) Einheiten der 6ten Dezimalen!
2) p. 262 von Langley bezeichnet als „observation unsatis factory."
3) Wahrscheinlicher Fehler nach Langley 0,000042.
4) Wahrscheinlicher Fehler nach Langley 0,000069.

Wie auch aus Tabelle IV ersichtlich, ist die Übereinstimmung bis 2 μ eine vorzügliche. Die Beobachtungen Langleys bei 5,8932 und 6,4825 μ halte ich für unrichtig. Bei diesen Wellenlängen blieb ihm infolge seiner großen Dispersion zu wenig Energie, so daß die Spalte unverhältnismäßig breit gemacht werden mußten.

Vergleich mit Rubens[1], der ein Steinsalzprisma an meine Dispersionsbestimmung des Flußspates anschließt. Für $\lambda = 0{,}589\ \mu$ ohne Temperaturangabe $n = 1{,}5441$ zeigt eine Korrektion aller n um $+ 0{,}0002$ an, damit wenigstens die 4te Dezimale richtig wird.

$\lambda\ \mu$	n angegeben	P. — R.	
,5893	1,5441	+ 0,00021	
7,59	1,5085	+ 0,00015	Formel I — Rubens.
8,67	1,5030	— 0,00006	

Vergleich mit Rubens und Trowbridge:[2]

$\lambda\ (\mu)$	R. u. T.	Fl. I — R. u. T.
,589	1,5441	+ 0,00021
9,95	1,4951	+ 0,00094
11,88	1,4805	+ 0,00056
13,94	1,4627	— 0,00180
15,89	1,4410	+ 0,00026
17,93	1,4148	+ 0,00017

Beobachtungen an Sylvin.

Eine erste Bestimmung der ultraroten Brechungsexponenten ist im Sommer 1902 von Hrn. Robert Weller hier mit dem Rowlandschen Plangitter ausgeführt. Die Flächen des Prisma aber wurden während dieser Untersuchung blind. Die Einrichtung zum Nachpolieren war damals noch nicht vorhanden. Die Resultate sind folgende:

---

1) H. Rubens, Wied. Ann. **54.** p. 482. 1895.

2) H. Rubens u. J. Trowbridge, Wied. Ann. **60.** p. 733. 1897.

Tabelle VI.

Messungen von Weller 1902. Prismenwinkel 53° 22′ 57,1″.

λ (μ)	δ	mi. F. δ	n_{15}	Zahl Beob.	Temp. °
,58932	30° 40,26′		1,49044		18,0
1,1786	29 49,74	1,3″	1,47825	5	19,3
1,7679	29 40,03	1,8	1,47590	7	19,6
2,9465	29 31,98	4,0	1,47395	4	19,9
3,5358	29 28,25	2,6	1,47305	4	20,4
4,7144	29 21,06	2,8	1,47130	9	18,7
5,3037	29 15,79	3,1	1,47002	3	19,5
5,8932	29 10,94	6,0	1,46880	8	15,7
8,2504	28 46,22	6,8	1,46276	5	15,7
8,8397	28 38,74	3,7	1,46092	4	18,5
10,0184	28 21,63	3,6	1,45673	4	13,9
11,786	27 51,78	11,9	1,44941	8	14,9
12,965	27 29,02	31,8	1,44385	6	14,7

Ich halte meine Bestimmungen für genauer als die Wellerschen. Sie dürften aber an Genauigkeit meine Steinsalzbestimmungen nicht ganz erreichen, schon aus dem Grunde, weil das Sylvinprisma und damit die verfügbare Energie erheblich kleiner waren. Immerhin dürfte bis 10 μ die 5te Dezimale des Brechungsexponenten noch ziemlich sicher sein.

Als Interpolationsformeln sind wie für Steinsalz und früher für Fluorit zwei berechnet, und zwar unter Berücksichtigung der sämtlichen Messungen von Martens im Sichtbaren und Ultraviolett, welche für Sylvin nachträglich keine nennenswerte Korrektur erfahren haben. Da Martens für $\lambda = 0{,}58932$ und 18° C. $n = 1{,}49038$ angibt, ich aber für 15° 1,49044 finde, habe ich alle Brechungsexponenten von Martens um 0,00006 erhöht, während der Temperaturdifferenz eine Erhöhung um 0,00010 entsprechen würde.

Eigene Messungen mit stets tadellosen Prismenflächen:

Prismenwinkel 53° 20′ 51,6″ ± 0,3″.

Der Brechungsexponent für 0,58932 μ zwischen den Temperaturen +10° und +21° C. ergab sich durch analoge Messungen wie bei Steinsalz zu:

$$n_t = 1{,}490443 - (t - 15)\,0{,}000034\,.$$

Tabelle VII.

Sylvin.

m/n	λ	δ	mi. F. δ	n_{15}	mi. F. λ 0,0	mi. F. n 0,0000	Zahl Beob.	Temp. °C.
1/1	0,58932	30° 38′ 37,1″		1,490448				15,0
4/3	0,78576	30 8 57,4	1,03″	1,483282	0020	04	4	18,7
6/4	0,88398	30 1 16,0	0,83	1,481422	0022	03	5	18,7
5/3	0,98220	29 55 44,2	1,01	1,480084	0033	04	5	19,0
2/1	1,1786	29 48 25,0	1,07	1,478311	0059	04	8	18,8
3/1	1,7680	29 38 37,1	0,73	1,475890	012	03	4	18,9
4/1	2,3573	29 33 44,6	1,44	1,474751	036	06	7	18,8
5/1	2,9466	29 29 58,0	1,97	1,473884	054	08	6	18,9
6/1	3,5359	29 26 44,1	1,54	1,473049	047	06	7	18,7
8/1	4,7146	29 18 48,7	1,15	1,471122	025	05	6	18,1
9/1	5,3039	29 14 15,3	2,57	1,470013	053	10	7	17,4
10/1	5,8932	29 9 17,5	1,52	1,468804	080	06	6	17,5
14/1	8,2505	28 44 22,9	2,64	1,462726	085	11	9	17,5
15/1	8,8398	28 36 44,1	1,30	1,460858	015	05	6	17,5
17/1	10,0184	28 19 49,9	15,3	1,45672	167	63	6	15,0
20/1	11,786	27 49 21,3	21,3	1,44919	188	87	11	13,8
22/1	12,965	27 25 56,7	8,9	1,44346	072	37	11	14,9
24/1	14,144	27 0 39,8	20,8	1,43722	148	86	7	15,7
27/1	15,912	26 16 8,8	14,3	1,42617	091	59	9	15,1
30/1	17,680	25 27 31,4	7,5	1,41403	044	31	9	17,1

Für das Ultrarot komme ich mit einer einzigen Eigenschwingung aus, deren berechnete Wellenlänge 57,4 μ nicht so weit von dem Rubensschen „Reststrahlen“-Maximum 61,1 μ abweicht, wie die Fehler betragen. Für weitere Eigenschwingungen im Sinne des Martensschen Verfahrens wäre bei Sylvin demnach keine Andeutung.[1])

Vergleich der Beobachtungen mit den Formeln:

$$\text{I.} \quad n^2 = a^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} - k\lambda^2 - h\lambda^4.$$

$a^2 = 2{,}174967$ $\lambda_2^2 = 0{,}0255550$
$M_1 = 0{,}008344206$ $k = 0{,}000518495$
$\lambda_1^2 = 0{,}0119082$ $h = 0{,}0_6167587$
$M_2 = 0{,}00698382$

$$\text{II.} \quad n^2 = b^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} - \frac{M_3}{\lambda_3^2 - \lambda^2}.$$

$b^2 = 3{,}866619$ $\lambda_3^2 = 3292{,}47$
$M_3 = 5569{,}715$ Die anderen Konstanten wie in I.

Die Formeln I und II stimmen für kleine Wellenlängen bis etwa 0,8 μ in der 6ten Dezimalen noch überein.

Vergleich der Beobachtungen von Martens mit den Formeln I oder II.

Tabelle VIII.

λ (μ)	n beob. + 0,00006	beob.–I (II) 0,000	λ (μ)	n beob. + 0,00006	beob.–I (II) 0,000
0,185409	1,82710	+10	0,308227	1,54136	−03
,186220	1,81853	00	,312280	1,53926	−03
,197760	1,73120	+03	,340358	1,52726	−01
,198990	1,72438	−05	,358702	1,52115	−06
,200090	1,71870	+01	,394415	1,51219	+01
,204470	1,69817	+02	,410185	1,50907	+04
,208216	1,68308	+03	,434066	1,50503	+08
,211078	1,67281	+03	,441587	1,50390	+02
,21445	1,66188	+08	,467832	1,50044	+01
,21946	1,64745	+02	,486149	1,49841	+03
,22400	1,63612	+07	,508606	1,49620	00
,23129	1,62043	+07	,53383	1,49410	+01
,242810	1,60047	+04	,54610	1,49319	+01
,250833	1,58979	−06	,56070	1,49218	+01
,257317	1,58125	−01	,58931	1,49044	+0'
,263200	1,57483	−02	,62784	1,48847	0
,267610	1,57044	−02	,64388	1,48777	+0
,274871	1,56386	−02	,656304	1,48727	+(
,281640	1,55836	−03	,67082	1,48669	(
,291368	1,55140	−03	,76824	1,48377	+

1) Die Abweichung der Konstanten b^2 Fl. II von beoba Werten der Dielektrizitätskonstanten deutet vorläufig noch nic wendig auf fehlende Eigenschwingungen hin.

Vergleich der Beobachtungen im Ultrarot mit den Formeln I u. II.

Tabelle IX.

λ (μ)	n_{18}	beob.—I 0,0000	beob.—II 0,0000	Beob.[2])
0,58932	1,490443	+10	+10	P.
,78576	1,483282	−39	−39	P.
,88398	1,481422	−16	−16	P.
,98220	1,480084	−10	−11	P.
1,1786	1,478311	−13	−11	P.
	24	−8(4)	−8(2)	W.
1,7680	1,475890	−13	−12	P.
	89	−1(3)	−1(2)	W.
2,35728	1,474751	+03	+03	P.
2,9466	1,473834	−26	−27	P.
	394	+8(0)	+7(9)	W.
3,5359	1,473049	+36	+37	P.
	304	+2(7)	+2(8)	W.
4,7146	1,471122	+12	+12	P.
	129	+18(0)	+18(0)	W.
5,3039	1,470013	+01	+02	P.
	001	−0(2)	−0(1)	W.
5,8932	1,468804	+19	+16	P.
	80	+1(5)	+1(2)	W.
8,2505	1,462726	+37	+30	P.
	76	+8(1)	+7(4)	W.
8,8398	1,460858	+31	+23	P.
	092	+9(3)	+8(5)	W.
		0,000		
10,0184	1,45672[1])	+05	+03	P.
	73	+06	+04	W.
11,786	1,44919	−12	−14	P.
	941	+10	+08	W.
12,965	1,44346	−15	−16	P.
	385	+24	+23	W.
14,144	1,43722	0	0	P.
15,912	1,42617	−12	−07	P.
17,680	1,41403	+88	+59	P.
20,60	1,3882	+0(6)	+8(6)	R. u. N.
22,5	1,369	+(70)	+2(40)	R. u. N.

1) Von hier an nur fünf Dezimalen. Die Differenzen in Einheiten der 5ten Dezimalen.

2) P. = Paschen, W. = Weller.

Vergleich der Beobachtungen mit denen von Trow (Wied. Ann. **65.** p. 612. 1898) *und denen von Rubens* Ann. **54.** p. 476. 1895).

Tabelle X.

λ	Paschen	Trowbridge	P.—T. 0,000	Rubens[1])	]
0,58932	1,490443	1,48984	+60(3)	1,4900	+
0,98220	1,480084	1,47967	+41(4)	1,4802	-
1,1786	1,478311	1,47747	+84(1)	1,4778	+
1,7680	1,475890	1,47542	+47(0)	1,4756	+
2,3573	1,474751	1,47422	+53(1)	1,4742	+
4,7146	1,471122	1,47054	+58(2)	1,4706	+
5,3039	1,470013	1,46938	+63(3)	1,4695	+
5,8932	1,468804	1,46824	+56(4)	1,4683	+
8,8398	1,460858	1,46005	+80(8)	—	
11,197	1,45192	1,45166	+26(0)	—	

1) Diese Zahlen sind der Tabelle von Trowbridge p. 6 nommen und sind offenbar interpolierte Werte.

(Eingegangen 1. April 1908.)

7. *Untersuchung isotroper und anisotroper Medien durch Reflexion der Lummerschen Doppelringe; von Hans Schulz.*

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation Breslau 1908.)

Die von O. Lummer[1]) beobachteten Doppelringe sind, wie in der zitierten Arbeit bereits angegeben, geeignet, über Amplituden- und Phasenänderungen Aufschluß zu geben, welche durch Reflexion hervorgerufen werden. Auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, Hrn. Prof. Lummer, habe ich versucht, die praktische Anwendungsmöglichkeit dieses Prinzipes zu untersuchen. Zu diesem Zwecke mußte die Theorie der „*Kurven gleicher Neigung*" erweitert, d. h. der Einfluß von Amplituden- und Phasenänderungen auf Charakter und Lage der Doppelringe festgestellt und die theoretischen Ergebnisse mit der Beobachtung verglichen werden.

§ 1. *Einfluß der Amplitudenänderung.* Der Schwingungszustand einer linearpolarisierten Welle, deren Wellenlänge λ ist, läßt sich darstellen durch den Ausdruck

$$a \sin 2\pi\left(\frac{\varrho}{\lambda} + \frac{t}{T}\right) = a \sin\left(2\pi\frac{\varrho}{\lambda} + \varphi\right) = a \sin X,$$

wo a die Amplitude und φ die Phase der Schwingung bezeichnet. Fällt diese Welle auf eine planparallele Platte von

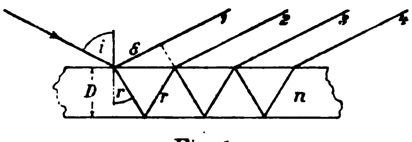


Fig. 1.

der Dicke D mit dem Brechungsquotienten n (Fig. 1), so wird, falls das Polarisationsazimut gegen die Einfallsebene α ist,

---

1) O. Lummer, Ann. d. Phys. 23. p. 49—63. 1907.

der Schwingungszustand der erzeugten Teilwellen 1, 2, 3. gegeben durch

$$\begin{array}{ll} \text{I.} & a\,\sigma_\perp \cos\alpha \,.\, \sin X, \\ & a\,\sigma_\parallel \sin\alpha \,.\, \sin X, \\ \text{II.} & a\,s_\perp\,\sigma_\perp'\,s_\perp' \cos\alpha \,.\, \sin(X+\beta), \\ & a\,s_\parallel\,\sigma_\parallel'\,s_\parallel' \sin\alpha \,.\, \sin(X+\beta), \\ \text{III.} & a\,s_\perp\,\sigma_\perp'\,{}^3s_\perp' \cos\alpha \,.\, \sin(X+2\beta), \\ & a\,s_\parallel\,\sigma_\parallel'\,{}^3s_\parallel' \sin\alpha \,.\, \sin(X+2\beta), \\ & \cdots\cdots\cdots \end{array}$$

wo der Gangunterschied β der Teilwellen ist

$$\beta = 2\pi\frac{2n\eta - s}{\lambda} = \frac{4\pi n D\cos r}{\lambda}$$

und $\sigma_\parallel$, $\sigma_\perp$, $s_\parallel$ und $s_\perp$ die durch die Fresnelschen Formeln gegebenen Änderungen der Amplituden bei äußerer Reflexion und bei Eintritt in die Platte, $\sigma_\parallel'$, $\sigma_\perp'$, $s_\parallel'$, $s_\perp'$ die entsprechenden Werte für innere Reflexion und bei Austritt aus der Platte bedeuten. Die Indizes $\parallel$ bzw. $\perp$ deuten an, daß die Polarisationsebene der betreffenden Schwingung parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene ist. Ist i der Einfallswinkel, r der Brechungswinkel, so sind $\sigma_\parallel$ und $\sigma_\perp$ gegeben durch

$$\sigma_\parallel = -\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)}, \quad \sigma_\perp = \frac{\operatorname{tg}(i-r)}{\operatorname{tg}(i+r)}, \tag{1}$$

wobei für eine planparallele Platte die Beziehungen gelten:

$$\begin{cases} \sigma_\parallel' = -\sigma_\parallel, & \sigma_\perp' = -\sigma_\perp, \\ s_\parallel\,s_\parallel' = 1-\sigma_\parallel^2, & s_\perp\,s_\perp' = 1-\sigma_\perp^2. \end{cases} \tag{2}$$

Die Amplituden der Teilwellen mögen jetzt in ihrer Größe durch irgendwelchen Einfluß geändert werden (etwa durch Reflexion) und die Schwächung der parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene der Platte schwingenden Komponente möge durch $\varrho_\parallel$ bzw. $\varrho_\perp$ bezeichnet werden. Dann folgt:

$$\begin{array}{ll} \text{I.} & a\,\sigma_\perp\,\varrho_\perp \cos\alpha \,.\, \sin X, \\ & a\,\sigma_\parallel\,\varrho_\parallel \sin\alpha \,.\, \sin X, \\ \text{II.} & a\,s_\perp\,\sigma_\perp'\,s_\perp'\,\varrho_\perp \cos\alpha \,.\, \sin(X+\beta), \\ & a\,s_\parallel\,\sigma_\parallel'\,s_\parallel'\,\varrho_\parallel \sin\alpha \,.\, \sin(X+\beta), \\ \text{III.} & a\,s_\perp\,\sigma_\perp'\,{}^3s_\perp\,\varrho_\perp \cos\alpha \,.\, \sin(X+2\beta), \\ & a\,s_\parallel\,\sigma_\parallel'\,{}^3s_\parallel'\,\varrho_\parallel \sin\alpha \,.\, \sin(X+2\beta), \\ & \cdots\cdots\cdots \end{array}$$

Diese Komponenten sind ihrer Natur nach, da sie aus einem Strahl hervorgegangen sind, kohärent. Um aber Interferenz zu ermöglichen, ist es nötig, sie auf die gleiche Schwingungsrichtung zu bringen. Läßt man sie zu diesem Zwecke einen Analysator passieren, dessen Schwingungsrichtung mit der Einfallsebene der Platte den Winkel ∂ bildet, so ergibt sich:

$$\text{I.}\quad a\,\sigma_\perp\,\varrho_\perp \cos\alpha\,.\,\cos\partial\,.\,\sin X,$$

$$a\,\sigma_\parallel\,\varrho_\parallel \sin\alpha\,.\,\sin\partial\,.\,\sin X,$$

$$\text{II.}\quad a\,s_\perp\,\sigma'_\perp\,s'_\perp\,\varrho_\perp \cos\alpha\,.\,\cos\partial\,.\,\sin(X+\beta),$$

$$a\,s_\parallel\,\sigma'_\parallel\,s'_\parallel\,\varrho_\parallel \sin\alpha\,.\,\sin\partial\,.\,\sin(X+\beta),$$

$$\text{III.}\quad a\,s_\perp\,\sigma'_\perp\,{}^3s'_\perp\,\varrho_\perp \cos\alpha\,.\,\cos\partial\,.\,\sin(X+2\beta),$$

$$a\,s_\parallel\,\sigma'_\parallel\,{}^3s'_\parallel\,\varrho_\parallel \sin\alpha\,.\,\sin\partial\,.\,\sin(X+2\beta).$$

. . . .

Führt man die abkürzenden Bezeichnungen ein

$$(3)\qquad \begin{cases} M_\perp = \varrho_\perp \cos\alpha\,.\,\cos\delta, \\ M_\parallel = \varrho_\parallel \sin\alpha\,.\,\sin\delta, \end{cases}$$

$$(4)\qquad \begin{cases} A_\perp = a\cdot\dfrac{2\,\sigma_\perp(1+\sigma_\perp^2)\sin^2\beta/2}{1-2\,\sigma_\perp^2\cos\beta+\sigma_\perp^4}, \\[2ex] B_\perp = a\cdot\dfrac{\sigma_\perp(1-\sigma_\perp^2)\sin\beta}{1-2\,\sigma_\perp^2\cos\beta+\sigma_\perp^4}, \end{cases}$$

und versteht unter $A_\parallel$ und $B_\parallel$ die Ausdrücke, die sich aus $A_\perp$ und $B_\perp$ ergeben, wenn $\sigma_\parallel$ an Stelle von $\sigma_\perp$ tritt, so ergibt sich für die Intensität, welche durch die Gesamtheit aller reflektierten Einzelwellen erzeugt wird:

$$(5)\qquad \left\{ \begin{aligned} &\underline{J_{1-\infty} = M_\perp^2(A_\perp^2+B_\perp^2) + M_\parallel^2(A_\parallel^2+B_\parallel^2)} \\ &\qquad\underline{\underline{+\,2\,M_\perp\,M_\parallel(A_\perp\,A_\parallel + B_\perp\,B_\parallel)}}. \end{aligned} \right.$$

Dieser Ausdruck gibt die Abhängigkeit der Intensität vom Einfallswinkel der Strahlen an der planparallelen Platte wieder. Es variieren dabei, wenn die Amplitudenänderungen $\varrho_\perp$ und $\varrho_\parallel$ konstant gesetzt werden, $\sigma_\parallel$, $\sigma_\perp$ und β. Um die Erscheinung

in aller Strenge darzustellen, müßten für jeden Einfallswinkel die entsprechenden Werte $\sigma_{\parallel}$, $\sigma_{\perp}$ und β bestimmt werden.

Ketteler[1]) hat für einen einfachen Fall diese Rechnung durchgeführt. Es zeigt sich, daß die Intensitätsverteilung bei einem ausgedehnten Bilde in bezug auf die Streifen unsymmetrisch ist. Wesentlich vereinfacht wird die Berechnung, wenn man annimmt, daß für geringe Variation des Einfallswinkels die Fresnelschen Koeffizienten $\sigma_{\parallel}$ und $\sigma_{\perp}$ konstant bleiben und nur der Gangunterschied β der vielfach reflektierten Strahlen von Stelle zu Stelle sich ändert. Diese Vereinfachung ist erlaubt, wenn man in der Umgebung des ersten Streifens von der Grenze der Totalreflexion ab beobachtet.

Um den Verlauf der Erscheinung besser verfolgen zu können, mögen einige zahlenmäßige Beispiele angegeben sein. Nach dem Helmholtzschen Reziprozitätssatz ist es erlaubt, an Stelle der planparallelen Luftplatte, die sich innerhalb einer Glasmasse vom Brechungsquotienten n befindet, eine Glasplatte gleicher Dicke vom Brechungsquotienten n in Luft anzunehmen. Nur müssen die Einfallswinkel in entsprechender Weise geändert werden.

Der Brechungsindex der planparallelen Platte sei $n = 1{,}52$, der Einfallswinkel $i = 89^{\circ}\,30'$. Denkt man sich die Amplitudenänderung dadurch hervorgerufen, daß die vom Würfel kommenden Bündel an einer Glasfläche vom Brechungsquotienten $n' = 1{,}5$ gespiegelt werden, so ergeben sich, die Amplitude der einfallenden Welle $a = 1$ gesetzt, die folgenden Tabellen. Die Analysatorstellung ist $\alpha = 45^{\circ}$; bei diesem Wert werden die Streifen am schärfsten.[2])

In den Tabellen sind die Zahlen, bei denen die Intensität ein Maximum durchschreitet, wo also eine *Verdoppelung der Streifenanzahl* und damit das Lummersche „*Doppelphänomen*" eintritt, durch Unterstreichen hervorgehoben.

Die Tabellen sind in Figg. 2, 3 und 4 graphisch dargestellt. Dabei sind für Fig. 2 und 3 die Ordinaten in 10fach so großem Maßstabe aufgetragen wie für Fig. 4.

---

1) E. Ketteler, Wied. Ann. 33. p. 364. 1888.

2) Vgl. O. Lummer, Ann. d. Phys. 22. p. 62. 1907.

$i_2 = 10°$.

$\sin \beta/2$	J für $\delta = 0°$	J für $\delta = 45°$	J für $\delta = 90°$	J für $\delta = 135°$
0	0	0	0	0
0,01	0,00148	0,0010	0,0062	0,0067
0,02	0,00468	0,0027	0,0132	0,0171
0,03	0,00808	0,0017	0,0166	0,0230
0,05	0,0128	0,0011	0,0191	0,0308
0,1	0,0170	0,0004	0,0202	0,0370
0,2	0,0186	0,0002	0,0208	0,0392
0,3	0,0190	0,00005	0,0203	0,0397
0,4	0,0191	0,00003	0,0203	0,0399
0,5	0,0191	0,00003	0,0203	0,0399
0,6	0,0192	0,00001	0,0208	0,0399
0,7	0,0192	0,00001	0,0208	0,0400
0,8	0,0192	—	0,0203	0,0400
0,9	0,0192	—	0,0203	0,0400
1	0,0192	—	0,0203	0,0400

$i_2 = 60°$.

$\sin \beta/2$	J für $\delta = 0°$	J für $\delta = 45°$	J für $\delta = 90°$	J für $\delta = 135°$
0	0	0	0	0
0,01	0,00048	0,0171	0,0264	0,0098
0,02	0,00158	0,0372	0,0556	0,0200
0,03	0,00273	0,0491	0,0798	0,0235
0,05	0,00432	0,0603	0,0806	0,0267
0,1	0,00573	0,0678	0,0860	0,0240
0,2	0,00628	0,0703	0,0876	0,0237
0,3	0,00638	0,0707	0,0876	0,0233
0,4	0,00643	0,0709	0,0878	0,0233
0,5	0,00644	0,0709	0,0878	0,0233
0,6	0,00645	0,0711	0,0880	0,0233
0,7	0,00646	0,0711	0,0880	0,0233
0,8	0,00646	0,0711	0,0880	0,0233
0,9	0,00647	0,0711	0,0880	0,0233
1	0,00647	0,0711	0,0880	0,0233

$i_2 = 85°$.

sin $\beta/2$	J für $\delta = 0°$	J für $\delta = 45°$	J für $\delta = 90°$	J für $\delta = 135$
0	0	0	0	0
0,01	0,0184	0,107	0,110	0,021
0,02	0,0602	0,255	0,282	0,038
0,03	0,1040	0,359	0,292	0,037
0,05	0,1646	0,478	0,336	0,027
0,1	0,218	0,563	0,358	0,018
0,2	0,239	0,595	0,364	0,009
0,3	0,248	0,602	0,365	0,007
0,4	0,246	0,605	0,366	0,007
0,5	0,246	0,606	0,366	0,006
0,6	0,246	0,606	0,366	0,006
0,7	0,246	0,607	0,366	0,005
0,8	0,247	0,607	0,366	0,005
0,9	0,247	0,607	0,366	0,005
1	0,247	0,607	0,366	0,005

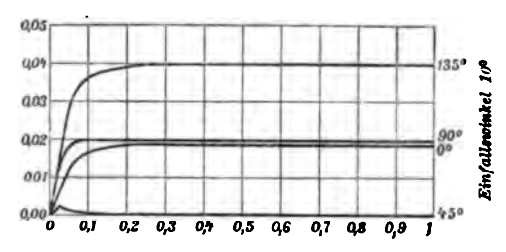


Fig. 2.

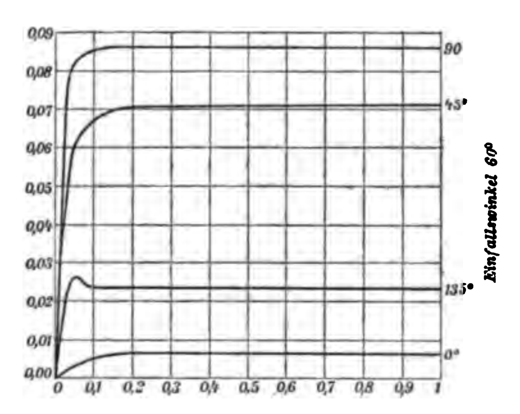


Fig. 3.

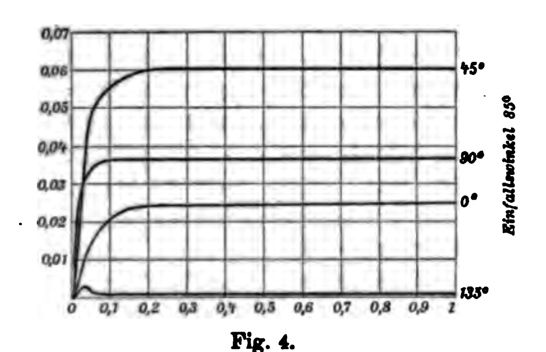


Fig. 4.

Man sieht zunächst, daß die Intensität bei der Verdoppelung mit wachsendem Einfallswinkel i_2 zunimmt und daß *die Analysatorstellung, bei der das Doppelphänomen eintritt, vom Einfallswinkel abhängig ist.* Bei dem Doppelphänomen werden sich die Maxima um so besser abheben, je dunkler die Minima sind. Als *„maximale Sichtbarkeit“* der Verdoppelung definiere ich die Konstellation, bei welcher die Minima *vollständige* werden, d. h. bei welcher für $\beta/2 = 90^0$ der Wert der Intensität verschwindet.

Die Bedingung hierfür lautet:

$$\varrho_\perp^2 \cos^2\alpha \,.\, \cos^2\partial (A_\perp^2 + B_\perp^2) + \varrho_\parallel^2 \sin^2\alpha \,.\, \sin^2\partial (A_\parallel^2 + B_\parallel^2)$$
$$+ 2\, \varrho_\perp\, \varrho_\parallel \sin\alpha \,.\, \cos\alpha \,.\, \sin\partial \,.\, \cos\partial (A_\perp\, A_\parallel + B_\perp\, B_\parallel) = 0.$$

Für $\beta/2 = 90^0$ verschwindet sowohl $B_\perp$ als auch $B_\parallel$; man erhält also:

$$\varrho_\perp \cos\alpha \,.\, \cos\partial \,.\, A_\perp + \varrho_\parallel \sin\alpha \,.\, \sin\partial \,.\, A_\parallel = 0,$$

oder

$$\text{(6)} \qquad \operatorname{tg}\partial = -\frac{\varrho_\perp}{\varrho_\parallel} \cdot \operatorname{ctg}\alpha \cdot \frac{A_\perp}{A_\parallel}.$$

Stellt man $A_\perp$ und $A_\parallel$ durch $\sigma_\perp$ und $\sigma_\parallel$ dar, so folgt:

$$\text{(7)} \qquad \operatorname{tg}\partial = -\frac{\varrho_\perp}{\varrho_\parallel} \cdot \operatorname{ctg}\alpha \cdot \frac{\sigma_\perp}{\sigma_\parallel} \cdot \frac{1 + \sigma_\parallel^2}{1 + \sigma_\perp^2}.$$

Für den Brechungsindex $n = 1{,}52$ der planparallelen Platte hat dieser Ausdruck bei $89^0\,30'$ Inzidenz den Wert

$$\operatorname{tg}\partial = -\frac{\varrho_\perp}{\varrho_\parallel} \cdot \operatorname{ctg}\alpha \cdot 0{,}999496.$$

Berechnet man andererseits die Drehung, die die Schwingungsebene der einzelnen Büschel nach der supponierten Amplitudenänderung erfahren hat, so folgt, wenn ϑ_ν den Winkel bezeichnet, den die Schwingungsebene des ν^{ten} Büschels mit der Einfallsebene bildet:

$$\operatorname{ctg} \vartheta_1 = \frac{\sigma_\perp}{\sigma_\parallel} \cdot \operatorname{ctg} \alpha \cdot \frac{\varrho_\perp}{\varrho_\parallel},$$

$$\operatorname{ctg} \vartheta_2 = \frac{s_\perp \sigma'_\perp s'_\perp}{s_\parallel \sigma'_\parallel s'_\parallel} \operatorname{ctg} \alpha \cdot \frac{\varrho_\perp}{\varrho_\parallel},$$

$$\operatorname{ctg} \vartheta_3 = \frac{s_\perp \sigma'^3_\perp s'_\perp}{s_\parallel \sigma'^3_\parallel s'_\parallel} \operatorname{ctg} \alpha \cdot \frac{\varrho_\perp}{\varrho_\parallel},$$

. . . .

Unter Zugrundelegung gleicher Bedingungen (Einfallswinkel 89° 30′, Brechungsquotient 1,52) ergibt sich für das erste Büschel

$$\operatorname{ctg} \vartheta_1 = \frac{\varrho_\perp}{\varrho_\parallel} \cdot \operatorname{ctg} \alpha \cdot 0{,}980317,$$

oder in erster Annäherung

$$\partial - \vartheta_1 = 90^\circ,$$

d. h. aber: *Die Verdoppelung des Streifensystems ist dann am deutlichsten wahrnehmbar, wenn das erste Büschel ausgelöscht wird.*

Werden die vom Würfel kommenden Teilbündel an einer Glasfläche reflektiert, und läßt man den Einfallswinkel an dieser Fläche variieren, so muß einmal laut Theorie der Fall eintreten, daß alles reflektierte Licht in der gleichen Ebene polarisiert ist, daß mithin bei Auslöschung des ersten Strahlenbündels auch die übrigen ausgelöscht werden, also absolute Dunkelheit eintritt. Bei diesem Einfallswinkel, dem „totalen Polarisationswinkel" kann bei keiner Stellung des Analysators Verdoppelung eintreten, weil die Verdoppelung des Streifensystems dadurch bedingt ist, daß die Schwingungsrichtungen der einzelnen Strahlenbündel gegeneinander geneigt sind. Ich definiere als „*Verdoppelungsgebiet*" den Winkelraum, innerhalb dessen der Analysator stets Verdoppelung des Streifensystems hervorruft. Dann folgt, daß bei Reflexion unter dem totalen Polarisationswinkel die Größe des Verdoppelungsgebietes Null ist; bei größeren und kleineren Einfallswinkeln muß mit der

größeren Streuung der Schwingungsrichtungen der einzelnen Büschel das Gebiet sich verbreitern.

Die Bedingung für das Auftreten der Verdoppelung ist bei Annahme symmetrischer Intensitätsverteilung mathematisch dadurch gegeben, daß die Gleichung $\partial J / \partial \beta = 0$ für irgend ein $\beta/2 < 90^0$ einen reellen Wert ergibt. Die allgemeine Theorie läßt hier im Stich, denn die Versuche, die Gleichung explizite zu lösen, führten zu so unübersichtlichen Ausdrücken, daß es sich als zweckmäßiger erwies, zur Berechnung der Verdoppelungsgrenzen folgenden Weg einzuschlagen. Ein Minimum für $\beta/2 = 90^0$ tritt dann auf, wenn irgend ein β_1 sich so finden läßt, daß für $0 < \beta_1/2 < 90^0$ der Wert der Intensität J_1 größer ist, als der für $\beta/2 = 90^0$, oder in Form einer Ungleichung geschrieben:

$$J_{\beta/2 < 90^0} \text{ größer als } J_{\beta/2 = 90^0}.$$

Dies führt auf die Beziehung, daß die Grenzen des Verdoppelungsgebietes bestimmt sind durch:

$$(8) \qquad \left\{ \begin{aligned} \operatorname{tg} \partial_1 &= C_1 \frac{\varrho_\perp}{\varrho_\parallel} \cdot \operatorname{tg} \alpha , \\ \operatorname{tg} \partial_2 &= C_2 \frac{\varrho_\perp}{\varrho_\parallel} \cdot \operatorname{tg} \alpha , \end{aligned} \right.$$

wo C_1 und C_2 Funktionen der Fresnelschen Koeffizienten $\sigma_\perp$ und $\sigma_\parallel$ sind.

§ 2. *Einfluß der Phasenänderung der Hauptkomponenten.* Sowohl die mechanischen Theorien des Lichtes wie die elektromagnetische führen bei Behandlung des Problems der Reflexion auf die Fresnelschen Ausdrücke für die *Amplituden*änderungen und die bisherigen Beobachtungen werden durch sie gut dargestellt. Dagegen gibt zunächst keine Theorie die besonders in der Nähe des totalen Polarisationswinkels beobachteten *Phasendifferenzen* der Hauptkomponenten wieder. Um deren Auftreten zu erklären, mußte die Annahme gemacht werden, daß die reflektierende Fläche mit einer Oberflächenschicht behaftet sei; die natürlichste Annahme ist dann, daß innerhalb dieser Schicht der Brechungsquotient von dem für das Medium I geltenden Wert stetig in den für das Medium II geltenden übergeht. Der erste, der den Einfluß von Oberflächenschichten auf die Natur des reflektierten Lichtes theoretisch behandelte,

war P. Zech.[1]) Trotz seiner sehr speziellen Annahme, daß der Brechungsquotient der Oberflächenschicht konstant sei, fand sich eine gute Übereinstimmung mit den Jaminschen Experimenten. Beinahe gleichzeitig gab L. Lorenz[2]) unter der oben erwähnten Voraussetzung, daß die Änderung des Brechungsquotienten innerhalb der Schicht stetig sei, eine Theorie, deren Konsequenzen von Kynast[3]) gezogen und mit der Beobachtung verglichen worden sind. Die eingehendsten Versuche über diese Materie rühren wohl von P. Drude[4]) her. Auch er kam, auf Grund der elektromagnetischen Theorie des Lichtes zu Ausdrücken für die Phasendifferenzen der Hauptkomponenten, welche bei der Reflexion auftreten.

Wäre demnach keine Oberflächenschicht vorhanden, so müßten die Fresnelschen Formeln in aller Strenge gelten und das reflektierte Licht linearpolarisiert sein, wenn es das einfallende war. In der Tat ergaben die Drudeschen Versuche, daß bei Flächen, die von fremden Stoffen möglichst wenig verunreinigt waren, z. B. frischen Spaltflächen von Kristallen (Antimonglanz, Kalkspat) und sauber gehaltenen Flüssigkeitsflächen nur sehr geringe Elliptizität auftrat.

Ist n der Brechungsindex eines isotropen Körpers gegen Luft, φ der Einfallswinkel, so ist nach Drude die relative Phasendifferenz beider Komponenten bei Reflexion gegeben durch

$$\operatorname{tg} \Delta = 2 \varepsilon n^2 \frac{\sin \varphi \,.\, \operatorname{tg} \varphi}{n^2 - \operatorname{tg}^2 \varphi},$$

wo wegen des kleinen Wertes des Elliptizitätskoeffizienten ε die Phasendifferenz Δ nur im totalen Polarisationswinkel merkliche Werte annimmt, so daß also die bei dem Würfel (vgl. § 3) auftretenden Phasendifferenzen zu vernachlässigen sind.

Es fragt sich nun, in welcher Weise der Einfluß endlicher Phasendifferenzen auf die Lummerschen Doppelringe sich kennzeichnet. Fügt man zu den Änderungen der Amplituden noch die der Phasen, so ergibt sich durch eine hier nicht

---

1) P. Zech, Pogg. Ann. **109**. p. 60. 1860.
2) L. Lorenz, Pogg. Ann. **111**. p. 460 ff. 1860.
3) R. Kynast, Inaug.-Diss. Breslau 1906.
4) P. Drude, Wied. Ann. **36**. p. 865. 1889; **43**. p. 121. 1891.

wiedergegebene Rechnung für die Intensität der Gesamtheit aller Einzelwellen:

$$(9)\quad \begin{cases} J_{1-\infty} = M_\perp^2 (A_\perp^2 + B_\perp^2) + M_\parallel^2 (A_\parallel^2 + B_\parallel^2) \\ \qquad + 2\, M_\perp M_\parallel \cos \Delta (A_\parallel A_\perp + B_\parallel B_\perp) \\ \qquad + 2\, M_\perp M_\parallel \sin \Delta (A_\perp B_\parallel - B_\perp A_\parallel), \end{cases}$$

wo $A_\parallel$, $A_\perp$, $B_\parallel$, $B_\perp$, $M_\parallel$ und $M_\perp$ die in (3) und (4) definierten Ausdrücke sind. Für den Fall $\Delta = 0$ erhält man den oben bereits entwickelten Wert.

Auch hier gibt die zahlenmäßige Berechnung einen Überblick über die Veränderungen, die durch Phasendifferenzen der Hauptkomponenten erzeugt werden. Die folgenden Tabellen sind für die Grenzfälle elliptisch polarisierten Lichtes ($\Delta = \pi/2$; $\Delta = 0$) berechnet und zwar unter der Annahme, daß die von der planparallelen Platte kommenden Hauptkomponenten ohne Änderung ihrer Amplituden ($\varrho_\perp = \varrho_\parallel = 1$) einen Gangunterschied 0 bzw. $\lambda/4$ erleiden, etwa durch ein in den Weg der Strahlen eingefügtes $\lambda/4$-Blättchen. Die übrigen Größen wurden entsprechend den anderen Tabellen gewählt (Brechungsquotient der Platte $n = 1{,}52$, Einfallswinkel $i = 89^\circ 30'$, Polarisatorstellung $\alpha = 45^\circ$). Die Helligkeitsschwankung des linearpolarisierten Lichtes ist als willkürliche Einheit benutzt.

Man erkennt aus den Tabellen, daß bei dem Grenzfalle elliptischen Lichtes $\Delta = \pi/2$ die Helligkeit für $\beta/2 = 90^\circ$ *stets die gleiche ist,* welche Stellung der Analysator auch haben mag; für den Fall, daß die Phasendifferenz $\Delta = 0$ ist, schwankt die Intensität für $\beta/2 = 90^\circ$ bei Drehen des Analysators zwischen 0 und 1. Für den Zwischenfall elliptisch polarisierten Lichtes ist die größte Intensitätsschwankung $J_1 - J_2$ für $\beta/2 = 90^\circ$ zwischen 0 und 1 gelegen, so daß folgender Zusammenhang zwischen Elliptizität Δ und der maximalen Intensitätsschwankung besteht:

Intensitätsschwankung	Phasendifferenz
$J_1 - J_2 = 1$	$\Delta = 0$;
$0 < J_1 - J_2 < 1$	$0 < \Delta < \frac{\pi}{2}$;
$J_1 - J_2 = 0$	$\Delta = \frac{\pi}{2}$.

Hierdurch ist ein photometrisches Kriterium für die Untersuchung der Elliptizität reflektierten Lichtes gegeben.

$\Delta = \pi/2.$

$\sin\beta/2$	J für $\delta = 0°$	J für $\delta = 45°$	J für $\delta = 90°$	J für $\delta = 13$
0	0	0	0	0
0,01	0,037	0,116	0,150	0,071
0,02	0,122	0,296	0,316	0,142
0,03	0,210	0,415	0,397	0,192
0,05	0,334	0,518	0,457	0,274
0,1	0,442	0,548	0,489	0,384
0,2	0,485	0,538	0,497	0,444
0,3	0,493	0,528	0,499	0,465
0,4	0,497	0,521	0,499	0,475
0,5	0,498	0,516	0,500	0,482
0,6	0,498	0,512	0,500	0,486
0,7	0,499	0,509	0,500	0,489
0,8	0,499	0,506	0,500	0,492
0,9	0,499	0,504	0,500	0,494
1	0,500	0,500	0,500	0,500

$\Delta = 0.$

$\sin\beta/2$	J für $\delta = 0°$	J für $\delta = 45°$	J für $\delta = 90°$	J für $\delta = 1$
0	0	0	0	0
0,01	0,037	0,165	0,150	0.022
0,02	0,122	0,400	0,316	0,038
0,03	0,210	0,471	0,397	0,037
0,05	0,334	0,767	0,457	0,024
0,1	0,442	0,923	0,489	0,008
0,2	0,485	0,980	0,497	0,002
0,3	0,493	0,991	0,499	0,001
0,4	0,497	0,996	0,499	0,0005
0,5	0,498	0,997	0,500	0,0003
0,6	0,498	0,998	0,500	0,0002
0,7	0,499	0,998	0,500	0,0001
0,8	0,499	0,999	0,500	0,00004
0,9	0,499	0,999	0,500	0,00002
1	0,500	0,999	0,500	0,000000

Auch in diesen Tabellen sind die Werte, bei denen Intensität ein Maximum durchschreitet, durch Unterstreic hervorgehoben.

Allgemein folgt:

$$\cos\Delta = F(J_1 - J_2),$$

wo die Koeffizienten der Funktion von den Werten für $\sigma_{\parallel}$, und α abhängen.

Außer einer Aufhellung des Grundes, d. h. des zweiten Minimums (bei elliptisch polarisiertem Licht wird das zweite Minimum niemals absolut dunkel) bewirkt aber die Phasendifferenz der Komponenten noch eine Drehung der Analysatorstellung, bei der die „maximale Sichtbarkeit der Verdoppelung" stattfindet. Die Stellung des Analysators, für welche das Minimum bei $\beta/2 = 90^0$ am dunkelsten wird, ist bestimmt durch $dJ/d\partial = 0$.

Für sehr kleine Phasendifferenzen wird auch hier die Proportionalität von $\operatorname{tg}\partial$ und $\varrho_\perp/\varrho_\parallel$ gewahrt, denn es ist unter dieser Voraussetzung

$$(10) \qquad \operatorname{tg}\partial = -\frac{\varrho_\perp}{\varrho_\parallel}\cdot\frac{A_\perp}{A_\parallel}\cdot\frac{\operatorname{ctg}\alpha}{\cos\Delta} = -\frac{\varrho_\perp}{\varrho_\parallel}\cdot\frac{\Gamma}{\cos\Delta};$$

Ausdrücke gleicher Form gelten bei kleinen Phasendifferenzen auch für die Grenzen des Verdoppelungsgebietes. Für große Phasendifferenzen erhält man eine Beziehung

$$\operatorname{tg}\partial = F\left(\frac{\varrho_\perp}{\varrho_\parallel}, \cos\Delta\right),$$

wo F eine Funktion bedeutet, deren Koeffizienten abhängig sind von den Fresnelschen Werten $\sigma_\parallel$ und $\sigma_\perp$ und der Polarisatorstellung α.

Es liegt somit die Möglichkeit vor, aus der Intensitätsschwankung des Grundes und der Einstellung des analysierenden Nicolschen Prismas auf maximale Verdoppelung Schlüsse zu ziehen auf Phasendifferenzen der Hauptkomponenten und Drehung der Polarisationsebene. Welcher praktischen Anwendung dieses Prinzip fähig ist, müssen die Versuche lehren.

§ 3. *Anordnung der Versuche.* Um genügend homogenes, helles Licht zu erhalten, wurde eine Lummersche Quecksilberlampe[1]) mit Wasserspülung benutzt. Das vom Spalte S_1 (vgl. Fig. 5) kommende Licht wurde durch die Linse L_1 parallel gemacht und durch ein aus fünf Prismen bestehendes Gradsichtprisma geleitet. Die Linse L_2 erzeugte in der Ebene des Spaltes S_2 eines Kollimatorrohres ein Spektrum des Quecksilberbogens, im wesentlichen bestehend aus vier diskreten Spaltbildern. Am geeignetsten für die Beobachtung erwies sich wegen seiner Homogenität und Intensität das Licht der hellgrünen Quecksilberlinie $\lambda = 546\ \mu\mu$.

1) O. Lummer, Zeitschr. f. Instrumentenk. 15. p. 294. 1895.

Der weitere Strahlengang ist aus Fig. 5 ersichtlich. N_1 und N_2 sind Nicolsche Prismen; die Schwingungsebene von N_1 stand während aller Versuchsreihen fest und bildete

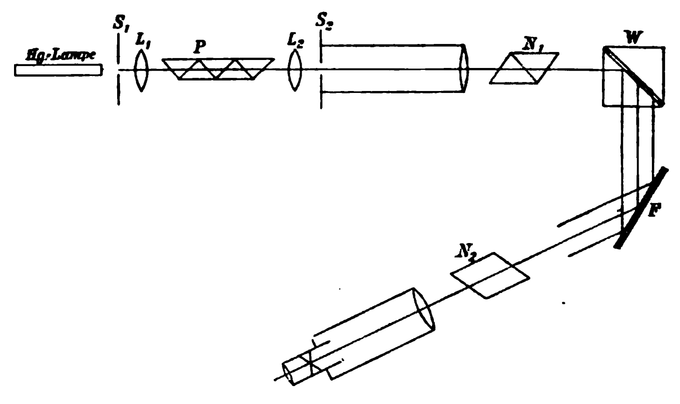


Fig. 5.

einen Winkel von ca. 45° mit der Einfallsebene des Doppelwürfels *W*. Dieser war aus zwei rechtwinkeligen Prismen zusammengesetzt; die Dicke der Luftschicht zwischen den Hypotenusenflächen betrug ca. $^1/_{1000}$ mm und wurde dadurch erzeugt, daß seitlich zwei feine Streifen Aluminiumfolie eingelegt wurden. Infolge der geringen Dicke der Luftschicht gelangen sehr viele Bündel zur Mitwirkung und man erhält auf diese Weise eine außerordentlich scharfe Interferenzerscheinung. Bei der Herstellung des Würfels ist besonders darauf zu achten, daß keinerlei Spannungen auftreten. Diese beeinträchtigen die Schärfe des Phänomens erheblich und bringen unter Umständen auch ohne Anwendung des Analysators eine Verdoppelung und Verzerrung des Streifensystems hervor.

Die aus dem Würfel austretenden parallelen Bündel fielen auf die zu untersuchende spiegelnde Fläche *F*. Diese befand sich auf dem Tischchen eines Spektrometers und war derartig montiert, daß sie *in ihrer Ebene* gedreht werden konnte. Der Teilkreis des Analysators war durch Nonius auf 2 Min. ablesbar.

§ 4. *Versuchsmaterial.* An Material wurde benutzt:

a) Isotrope Medien:

1. Glasprisma der verschiedensten Brechungsindizes $n = 1{,}464$; $n = 1{,}515$; $n = 1{,}647$, $n = 1{,}917$.

2. Zwei Prismen aus amorphem SiO_2

$n = 1{,}4605$ für $\lambda = 546\ \mu\mu$.

3. Ein Prisma aus Zinkblende

$n = 2{,}390$ für $\lambda = 546\ \mu\mu$.

Das Material zu letzterem war von Prof. Hintze-Breslau liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt worden.

b) Anisotrope Medien:

1. Quarzflächen; senkrecht zur Achse geschliffen;
2. Quarzflächen; parallel zur Achse geschliffen;
3. Kalkspat; senkrecht zur Achse geschliffen;
4. Kalkspat; parallel zur Achse geschliffen.

§ 5. *Erscheinung.* Es wurde zunächst die Erscheinung betrachtet, die sich ohne Zwischenschaltung der zu untersuchenden Platte ergab. Das Spaltbild ist, bei nahezu parallelen Nicols, von scharfen dunklen Streifen durchzogen, wenn man die fast totalreflektierten Strahlen in das Okularrohr gelangen läßt. Besonders der erste Streifen an der Grenze der Total-

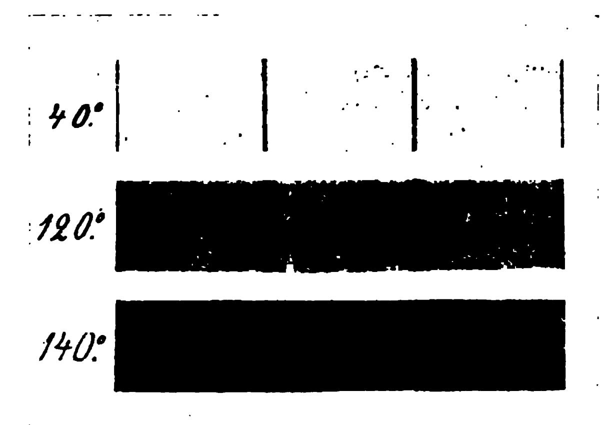


Fig. 6.

reflexion zeigte die „Airysche Schärfe". Bei Drehung des Analysators erfolgte, wie sich nach der dargelegten Theorie erwarten ließ, in dem Zwischenraum zwischen den dunklen Streifen eine Abnahme der Intensität, es bildete sich zwischen

den ursprünglichen Minimis ein neues, d. h. es trat das Lummersche Doppelsystem (Fig. 6, 140°) auf; bei weiterem Drehen wurde die Intensität des neuen Minimums Null und gleichzeitig trat eine Verdunkelung des ganzen Gesichtsfeldes ein. Fig. 6 gibt das Aussehen des Interferenzphänomens für drei verschiedene Lagen des Analysators (40°, 120°, 140°) wieder. Sie ist entnommen der bereits zitierten Abhandlung von O. Lummer.

Es ergab sich nun, daß der Übergang des Doppelstreifensystems in das einfache einmal sprungweise geschieht. Dieser „*Verdoppelungssprung*" läßt eine sehr genaue Einstellung zu, genauer als die auf größte Dunkelheit des zweiten Minimums. Der maximale Fehler beträgt bei 12 Einstellungen ca. ±5 Bogenminuten.

Es wurden nun die mit Benzin, Äther und Alkohol gereinigten Flächen in den Strahlengang gebracht und die Stelle des Verdoppelungssprunges von 5 zu 5 Grad Einfallswinkel gemessen. Die Nullstellung des Fernrohres war gegeben durch Koinzidenz des Fadenkreuzschnittpunktes mit dem ersten dunklen Streifen von der Grenze der Totalreflexion ab. Leider konnte nur bis 20° Inzidenz gemessen werden, da für kleinere Einfallswinkel der Analysatorteilkreis den Strahlengang zwischen Würfel und zu untersuchender Fläche abblendete.

In der Nähe des totalen Polarisationswinkels war die Einstellung wegen der allzu großen Dunkelheit etwas ungenauer. Es konnten deshalb bei der gegebenen Polarisatorstellung für dieses Intervall nicht für alle Flächen exakte Werte bestimmt werden. Die nur bis auf ±15′ genauen Werte sind durch beigesetzte Fragezeichen gekennzeichnet. Größere Helligkeit läßt sich hier erreichen, wenn man die Schwingungsebene des Polarisators bis auf ca. 5—10° zur Einfallsebene neigt; hierdurch wird die Hauptkomponente, die senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist, gegenüber der anderen verstärkt. Auch für 85° Inzidenz sind nicht in jedem Falle genaue Messungen möglich; es macht sich jede Unebenheit der Fläche dadurch störend bemerkbar, daß sich diffuses Licht über das Phänomen lagert.

§ 6. *Zahlenwerte der Beobachtungen.* Die für den Verdoppelungssprung erhaltenen Werte der Analysatorstellung sind bei isotropen Körpern folgende:

Einfalls-winkel	SiO_2 amorph $n = 1{,}460$	Glas $n = 1{,}464$	Glas $n = 1{,}515$	Glas $n = 1{,}647$	Glas $n = 1{,}917$	Zinkblende $n = 2{,}390$
85°	94°35′.	94°35′	94°32′	94°27′	93°58′	90°42′
80	90 —	90 10	89 45	89 18	86 58	88 15
75	85 22	85 55	85 10	83 56	80 35	76 27
70	80 29	81 19	80 11	78 12	74 28	70 9
65	75 44	76 48	75 16	73 32	70 27	66 50
60	70 45	72 —	70 11	69 18	67 1	65 39
55	?	68 44?	?	65 32	64 22	61 39
50	64 9	63 54	63 51	62 48	59 36	57 14
45	59 38	59 20	59 27	57 32	55 37	53 29
40	55 10	54 50	54 36	53 10	51 44	49 31
35	51 19	50 31	50 51	49 34	47 52	46 9
30	47 28	47 28	47 30	45 49	44 49	43 24
25	44 40	44 40	44 4	42 30	42 6	41 52
20	42 4	42 11	41 36	40 35	40 9	39 37

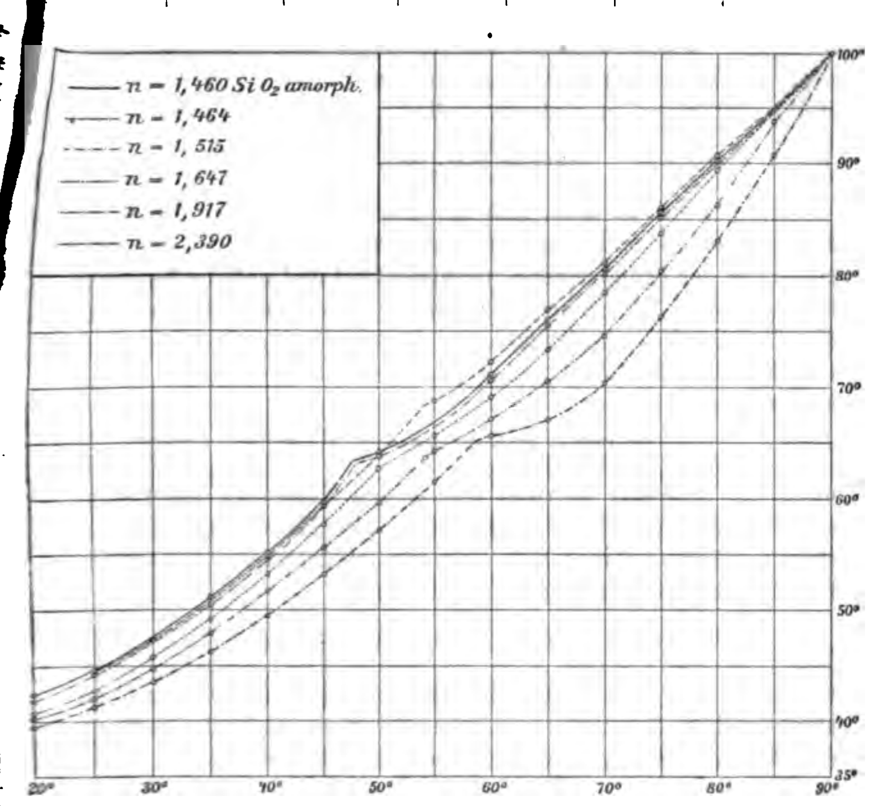


Fig. 7.

Jede Zahl dieser Tabelle ist das Mittel aus zwölf Einstellungen. In Fig. 7 sind diese Werte graphisch dargestellt. Wie aus dieser ersichtlich ist, ist der Charakter dieser Kurven im Prinzip der gleiche. Nur das Glas $n = 1,464$ zeigt Abweichungen vom allgemeinen Verhalten, auf deren Grund ich noch später zurückkommen werde.

Oberhalb und unterhalb des totalen Polarisationswinkels ist die Lage des Analysators, bei welcher der Verdoppelungssprung sich zeigt, fast proportional dem Einfallswinkel; der Knick, der sich bei allen Kurven zeigt und zwar unterhalb des Polarisationswinkels, weicht von diesem mit wachsendem Brechungsquotienten immer mehr ab.

§ 7. *Vergleich mit der Theorie.* Um die beobachteten Werte mit der Theorie zu vergleichen, wurde zunächst der Ausdruck (8) § 1 benutzt, der die Lage des Verdoppelungssprunges in Abhängigkeit von der Amplitudenänderung darstellt. Er lautet in einfachster Form

$$\operatorname{tg} \partial = - \varrho_{\perp} / \varrho_{\parallel} \cdot C.$$

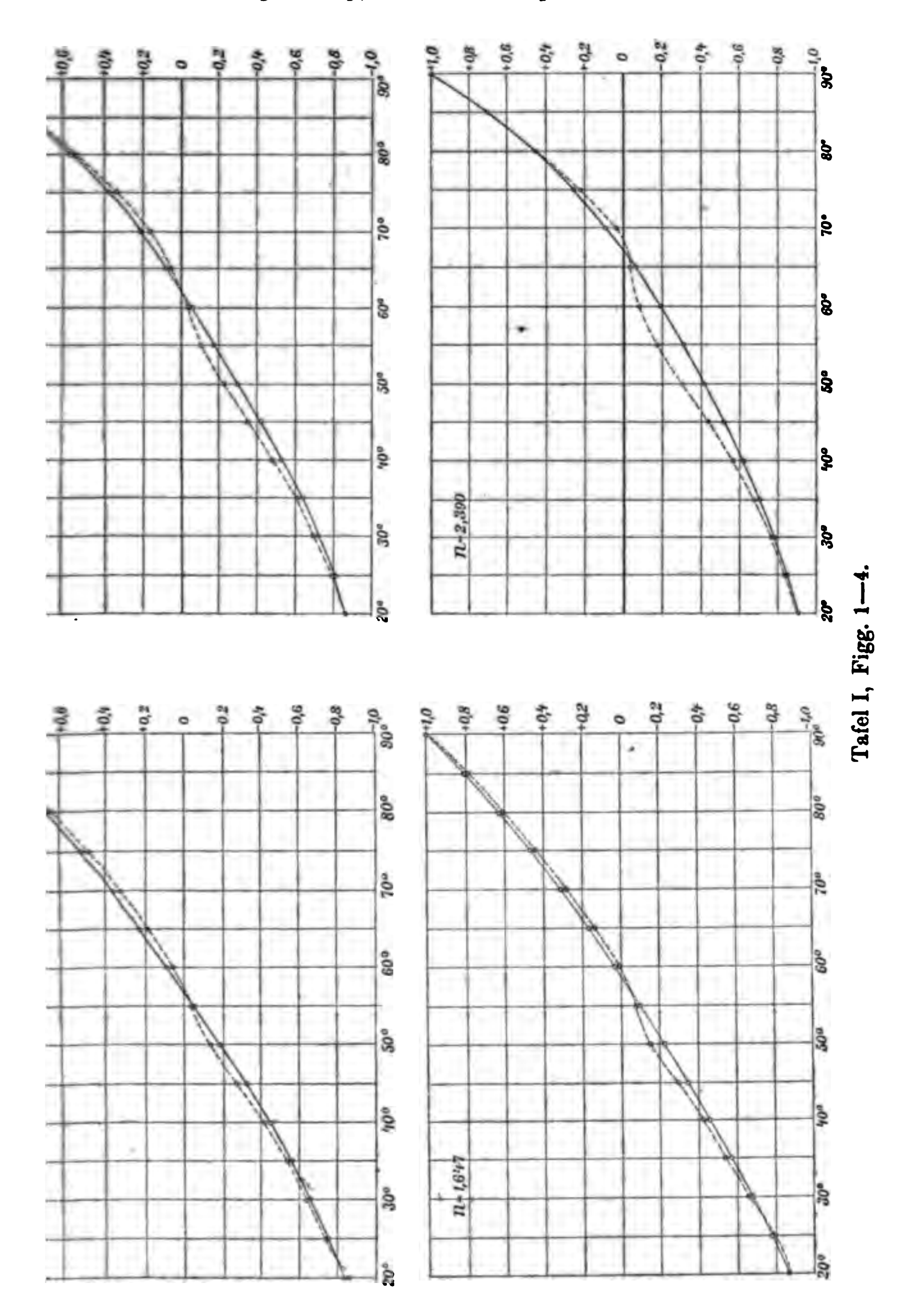
Berücksichtigt man, daß bei den Versuchen der Teilkreis des Analysators nicht auf Null steht, wenn seine Schwingungsebene mit der Einfallsebene zusammenfällt und daß die Zählung beim Apparat im Sinne des Uhrzeigers erfolgte, während für die Theorie die entgegengesetzte Richtung vorausgesetzt war, so folgt, daß die Beobachtungen dargestellt sein müssen durch den Ausdruck

$$\operatorname{tg}(180 - \partial + \varphi) = - \varrho_{\perp} / \varrho_{\parallel} \cdot C,$$

wo ∂ die Ablesung darstellt und φ den Nullpunkt des Analysatorkreises kennzeichnet. φ ist für alle Messungsreihen das gleiche, während C innerhalb eines kleinen Intervalles schwankt. Es ergaben sich für φ und C die Werte

$$\varphi = 68^{0}\,30', \quad C = +\,0{,}603 \pm \varDelta;$$

wo $\varDelta$ die Differenz von C bei den einzelnen Messungsreihen angibt. Die Schwankungen von C waren dadurch bedingt, daß der Einfallswinkel an der planparallelen Platte nicht genau reproduziert werden konnte, da das Tischchen, auf dem der Würfel stand, nicht mikrometrisch gedreht werden konnte.



Tafel I, Figg. 1—4.

Vergleicht man die experimentell ermittelten Werte v
$\varrho_\perp/\varrho_\parallel$ mit den aus den Fresnelschen Formeln folgend
so ergibt sich, daß die Abweichungen in der Nähe des tota
Polarisationswinkels besonders groß sind, und außerdem, d
die Abweichungen mit wachsendem Brechungsindex zunehn
(vgl. Taf. I, Figg. 1—4).

	$n = 1,515$		$n = 1,647$		$n = 1,917$		$n = 2,39$	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	be rech
90°	1	1	1	1	1	1	1	1
85	0,810	0,818	0,782	0,792	(0,770)?	0,749	0,677	0,
80	0,645	0,657	0,610	0,618	0,538	0,545	0,436	0,
75	0,495	0,510	0,455	0,459	0,346	0,370	0,226	0,
70	0,343	0,367	0,276	0,312	0,168	0,214	0,049	0,
65	0,194	0,229	0,142	0,171	0,055	0,069	−0,043	−0,
60	0,049	0,091	0,019	0,034	−0,042	−0,067	−0,084	−0,1
55	−0,043	−0,045	−0,085	−0,100	−0,118	−0,194	−0,194	−0,
50	−0,135	−0,179	−0,162	−0,231	−0,254	−0,316	−0,329	−0,
45	−0,263	−0,310	−0,313	−0,357	−0,370	−0,433	−0,443	−0,
40	−0,409	−0,438	−0,442	−0,476	−0,487	−0,538	−0,570	−0,
35	−0,528	−0,557	−0,552	−0,587	−0,611	−0,641	−0,679	−0,
30	−0,637	−0,666	−0,675	−0,691	−0,710	−0,732	−0,769	−0,
25	−0,751	−0,763	−0,789	−0,780	−0,802	−0,810	−0,830	−0,
20	−0,878	−0,846	−0,856	−0,856	−0,875	−0,875	−0,908	−0,

Berechnet man dagegen für das Glasprisma $n = 1,464$
Beträge von $\varrho_\perp/\varrho_\parallel$, so zeigt sich, daß hier die Abweichun
sehr gering sind.

Glas. $n = 1,464$.

Einfallswinkel	beobachtet	berechnet	Einfallswinkel	beobachtet	berechn
85°	0,829	0,829	50°	−0,136	−0,15
80	0,673	0,675	45	−0,273	−0,28
75	0,533	0,534	40	−0,412	−0,41
70	0,385	0,395	35	−0,550	−0,54
65	0,246	0,256	30	−0,652	−0,65
60	0,104	0,119	25	−0,749	−0,75
55	—	−0,018	20	(−0,802)?	−0,84

Dieser Körper schließt sich am besten dem theoretisch berechneten Verlauf an. Es ist daraus zu schließen, daß das Prisma nur sehr geringe Elliptizität zeigt. Die gleiche Übereinstimmung fand sich bei einem Prisma aus amorphem SiO_2, während ein anderes Prisma aus amorphem SiO_2, welches sich seit ca. 1 Jahre im Institut befand, relativ große Abweichungen zeigte.

Benutzt man zur Darstellung der Beobachtungsresultate die Formel:

$$\operatorname{tg} \partial = F\left(\frac{\varrho_{\perp}}{\varrho_{\parallel}}, \cos \Delta\right)$$

in der einfachsten Form, berücksichtigt also bei der Berechnung von $\varrho_{\perp}/\varrho_{\parallel}$ die notwendig auftretende Elliptizität, so erhält man eine größere Annäherung an die theoretisch ermittelten Werte. Ob die Elliptizität allein die Abweichungen verursacht, läßt sich hiernach nicht entscheiden. Ebenso läßt sich nichts darüber aussagen, ob die Fresnelschen Reflexionskoeffizienten in aller Strenge gelten.

§ 8. *Verhalten anisotroper Medien.* Während für jeden isotropen Körper bei senkrechter Inzidenz das Verhältnis der Fresnelschen Koeffizienten $\varrho_{\perp}/\varrho_{\parallel}$ den absoluten Wert 1 hat, ein senkrecht reflektiertes Lichtbündel mithin keinerlei Änderung seiner Polarisationsebene erleidet, gilt dies bei doppeltbrechenden Medien nicht mehr. Die Abweichung von dem Werte 1 hängt ab von der Stärke der Doppelbrechung und außerdem von der Lage der Achse bzw. der Binormalen gegen die spiegelnde Fläche und die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes. Diese letztere Eigenschaft bedingt, daß der Wert des Verhältnisses $\varrho_{\perp}/\varrho_{\parallel}$ sich ändert, *wenn unter sonst gleichem Strahlengange die doppeltbrechende Fläche in ihrer Ebene gedreht wird.*

Für die Lage des Verdoppelungssprunges in Abhängigkeit von der Analysatorstellung hat dies folgendes zu bedeuten: Während bei allen isotropen Medien dieser Sprung für senkrechte Inzidenz bei gleicher Analysatorstellung stattfindet, die Eigenschaften des Materials also nicht zur Geltung kommen, gilt dies bei doppeltbrechenden Substanzen im allgemeinen nicht mehr. Die Kurven, die die Abhängigkeit des Sprunges vom Einfallswinkel darstellen, laufen für isotrope Körper für

alle Brechungsquotienten in einem Punkte zusammen sowohl bei 0° als bei 90° Inzidenz, für Kristalle dagegen nur noch bei streifender Inzidenz. Die Lage des Verdoppelungssprunges ist nur dann unabhängig von der Doppelbrechung, d. h. von den speziellen Werten des Hauptbrechungsindizes, wenn der Körper einachsig und die Achse senkrecht zur reflektierenden Fläche ist.

Diese Folgerungen zeigten sich in der Tat zutreffend. Es wurde untersucht Quarz und Kalkspat. Während bei Flächen, welche senkrecht zur Achse geschliffen waren, sich keine Änderung zeigte, wenn die Flächen in ihrer Ebene gedreht wurden, fand bei solchen, die parallel zur Achse geschliffen waren, ein zumal beim Kalkspat beträchtliches *Wandern des Verdoppelungssprunges* statt. Die in gleicher Weise wie bei isotropen Körpern ausgeführten Messungen ergaben folgende Resultate:

Quarz.

Einfallswinkel	senkrecht zur Achse	‖ zur Achse Achse vertikal	‖ zur Achse Achse horizontal	‖ zur Achse Achse 45° zur Horizontalen geneigt
85°	94° 19′	94° 16′	94° 15′	94° 18′
80	89 29	89 26	89 41	89 36
75	84 45	84 7	84 46	84 38
70	79 43	79 9	80 13	79 58
65	74 46	74 14	75 21	75 —
60	69 38	69 13	70 31	70 2
55	65 39	?	?	?
50	62 15	61 1	63 1	62 2
45	57 25	57 18	59 1	57 38
40	53 2	52 23	54 27	53 28
35	48 59	48 38	51 —	49 23
30	45 25	44 42	48 —	46 9
25	42 38	42 19	45 30	43 11
20	40 44	40 16	43 2	40 46

Die letzte Reihe der Tabelle enthält die Werte des Verdoppelungssprunges für den Fall, daß die parallel zur reflektierenden Fläche liegende Achse gegen die Horizontale um 45° geneigt ist.

Entsprechend ergab sich für

Kalkspat:

Einfallswinkel	⊥ zur Achse	‖ zur Achse Achse horizontal	‖ zur Achse Achse vertikal
85°	?	?	?
80	88° 15′	89° 49′	89° 18′
75	82 54	84 58	84 34
70	77 22	80 50	79 29
65	72 35	76 35	74 17
60	?	71 55	69 6
55	64 41	67 26	64 48
50	60 9	65 44	59 57
45	55 57	61 21	55 3
40	52 18	57 31	49 54
35	48 59	54 4	45 19
30	45 40	51 10	41 33
25	43 7	48 17	38 19
20	41 10	46 22	35 59

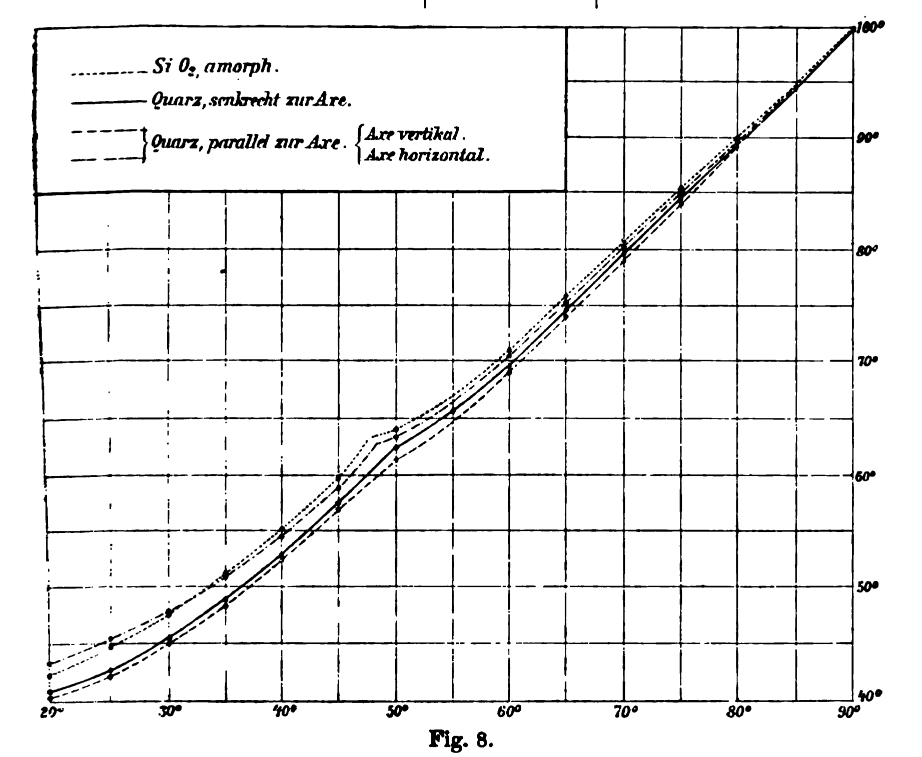


Fig. 8.

Diese Tabellen sind dargestellt in Figg. 8 und 9.]
Fig. 8 wurde zum Vergleich die Kurve des amorphen Si(
eingezeichnet, die sich dem Charakter der isotropen Medie
am besten anpaßt.

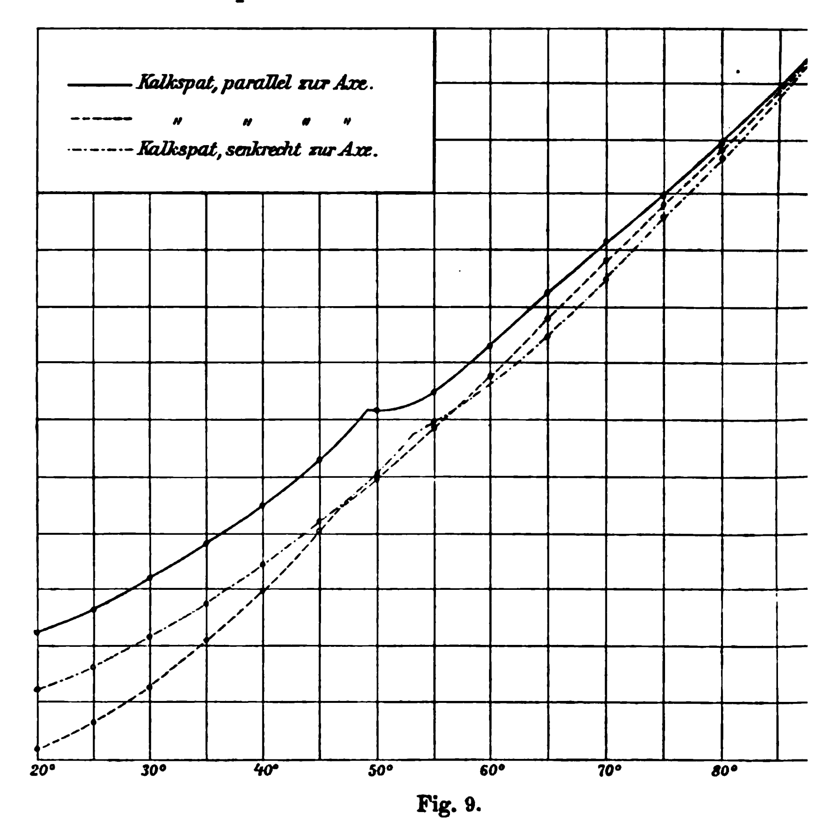


Fig. 9.

Die Eigenschaft, daß bei Kristallen die Lage des Ve
doppelungssprunges je nach der Lage der Achse variiert, e
möglicht es, *die Lummerschen Doppelringe als Kriterium z*
benutzen, um anisotrope Körper von isotropen zu unterscheide
Es reicht dieses Prinzip aus, um sehr geringe Doppe
brechung wahrzunehmen.

Für diese Untersuchungen ist die Stellung des Analysato
am besten, bei welcher die Verdoppelung einsetzt. Benutzt ma
diese Stellung und dreht dann die Platte, so erfolgt ein Übe

gang aus dem Doppelphänomen in das einfache. Bei Platten, die senkrecht zur Achse geschliffen sind, versagt dieses Kriterium. Hier kann es aber dazu dienen, festzustellen, ob die Achse genau senkrecht zur reflektierenden Fläche steht. In diesem Falle dürfen beim Drehen der Platte in ihrer Ebene keinerlei Helligkeitsschwankungen auftreten.

§ 9. *Direkte Bestimmung der Elliptizität auf photometrischem Wege.* Es blieb noch zu untersuchen, ob der von der Theorie geforderte Einfluß der Elliptizität auf die Helligkeit des Phänomens den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Zu diesem Zwecke wurde der Aufbau in etwas anderer Weise vorgenommen.

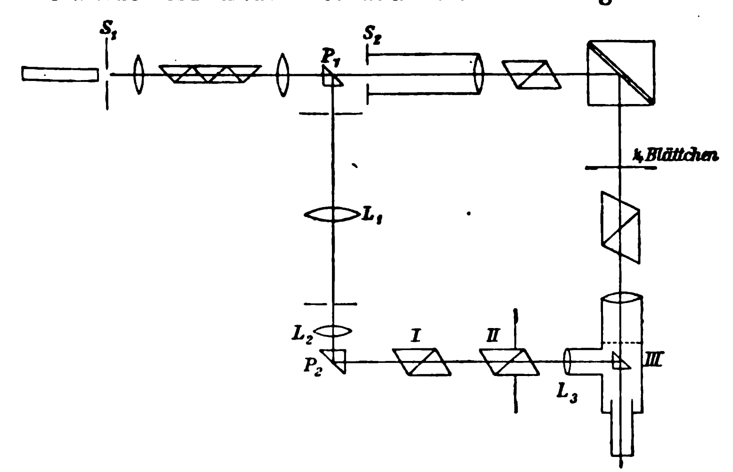


Fig. 10.

Es wurde, um photometrische Messungen zu ermöglichen, ein Teil des Lichtes vor Eintritt in den Spalt S_2 des Kollimatorrohres durch ein totalreflektierendes Prisma abgelenkt und durch eine Linse L_1 ein kleines helles Bild des Spaltes S_1 auf dem Spalt S_3 entworfen (vgl. Fig. 10). Die vom Spalt S_3 ausgehenden Strahlen wurden durch eine Linse parallel gemacht und vermöge des totalreflektierenden Prismas P_2 durch die Nicolschen Prismen I und II geschickt, von denen II meßbar gedreht werden konnte. Durch Linse L_3 und nochmalige Spiegelung an III wurde im unteren Teile der Brennebene des Beobachtungsfernrohres ein Spaltbild entworfen, dessen Intensität durch Drehen des Nicol II beliebig variiert werden

konnte. Hinter Prisma III war der untere Teil des Beobachtungsfernrohres mit einer Blende versehen, um alles vom Würfel kommende störende Licht abzuhalten.

Um meßbare Phasendifferenzen zwischen den Hauptkomponenten zu erzeugen, wurde zwischen Doppelwürfel und Analysator in den Strahlengang ein $\lambda/_4$-Blättchen eingeschaltet, das sich auf einer Kreisteilung befand. Es wurde beim Drehen des $\lambda/_4$-Blättchens folgendes beobachtet: Fiel eine Hauptschwingungsrichtung des Blättchens mit der Schwingungsrichtung des vom Würfel kommenden ersten Büschels zusammen, so daß der erste Strahl linear polarisiert war bei Eintritt in den Analysator, so fand keine merkbare Änderung des Phänomens statt. Man erhielt, wie ohne das Blättchen, das einfache Streifensystem auf hellem Grunde. Bei Drehen des Analysators trat zwischen je zwei benachbarten dunklen Streifen ein neues Minimum auf, das bei bestimmter Stellung des Analysators ein absolutes war. Wurde das $\lambda/_4$-Blättchen gedreht, so nahm dieses Minimum an Intensität zu, das Maximum gleichzeitig ab und schließlich zeigte der Grund bei Drehung des Analysators um 360° keinerlei Helligkeitsschwankungen (Grenzfall der zirkularen Polarisation des ersten Strahles).

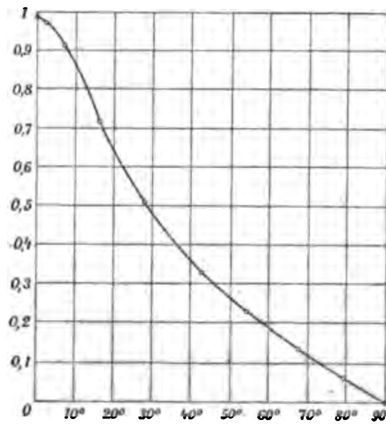


Fig. 11.

Aus der Stellung des $\lambda/4$-Blättchens gegenüber den Hauptkomponenten des ersten Bündels läßt sich die Phasendifferenz beider leicht berechnen. Das $\lambda/4$-Blättchen wurde von 5° zu 5° gedreht; dann wurde mittels des Vergleichsspaltbildes die Helligkeitsschwankung gemessen, die für jede einzelne Stellung des $\lambda/4$-Blättchens bei Drehen des Analysators sich ergab.

Bezeichnet man mit Δ die Phasendifferenzen, welche die Hauptkomponenten des ersten Strahles besitzen, mit dJ die

Helligkeitsschwankungen, so folgt, wie aus folgender Tabelle und Fig. 11 ersichtlich, daß die Bedingungen auf p. 149 in der Tat annähernd erfüllt sind. Die Abweichungen erklären sich dadurch, daß die Intensitätsschwankungen des Grundes für die Grenzfälle $\Delta = 0$ und $\Delta = \pi/2$ nur dann den Wert 1 bzw. 0 besitzen, wenn man direkt an der Grenze der Totalreflektion beobachtet. Die Theorie ergibt, daß die in § 2 aufgeführten Beziehungen strenger (für die sonst benutzten Zahlenwerte, also $n = 1,52$; $\alpha = 45^0$) folgendermaßen lauten:

Δ	dJ bei 90°	dJ bei 89° 30′	dJ für 89°	dJ bei 88°
$\frac{\pi}{2}$	0	0,00050	0,00202	0,00797
$0 < \Delta < \frac{\pi}{2}$	$0 < dJ < 1$	dJ	dJ	dJ
0	1	0,99926	0,99708	0,98831

Δ	90°	79°30′	68°45′	56°10′	42°23′	28°30′	15°50′	7°10′	2°	0°
dJ beob.	0	0,04	0,14	0,24	0,33	0,51	0,72	0,91	0,97	0,99

Die Abweichungen, welche die Beobachtung ergibt, liegen also, für $\Delta = 0$ und $\Delta = 90^0$ innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, da man eine Helligkeitsschwankung von 1 Proz. nicht mehr mit Sicherheit wahrzunehmen vermag.

Anmerkung: Zur Beurteilung der Erscheinungen erwies es sich als nötig, die Werte der Fresnelschen Reflexionskoeffizienten für verschiedene Werte der Berechnungsquotienten und verschiedene Einfallswinkel zahlenmäßig zu kennen. Da sich derartige Tabellen in der Literatur nicht finden, habe ich diese Werte in meiner Dissertation (Jahresbericht der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur, Jahrgang 1907) veröffentlicht.

§ 10. *Zusammenfassung der Resultate.* 1. In Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen zeigte sich, daß die Elliptizität des reflektierten Lichtes beim Brewsterschen Winkel mit zunehmendem Brechungsquotienten der reflektierenden Fläche wächst; und zwar ist die Grenze zwischen

positiver und negativer Elliptizität des reflektierten Lichtes bei einem Brechungsquotienten von ca. 1,46 zu suchen.

2. Der bei den Lummerschen Doppelringen im polarisierten Licht auftretende Verdoppelungssprung ist im wesentlichen abhängig von der Lage der Polarisationsebene des ersten Büschels. Wird dessen Polarisationsebene, etwa durch Reflexion, gedreht, so findet eine entsprechende Änderung der Lage des Verdoppelungssprunges statt. Es läßt sich also die Drehung der Polarisationsebene und damit das Verhältnis der Fresnelschen Koeffizienten für senkrecht und parallel zur Einfallsebene schwingendes Licht bestimmen.

3. Jede Elliptizität infolge von Reflexion macht sich dadurch bemerkbar, daß die maximale Helligkeitsschwankung, die bei Drehung des Analysators um 360° eintritt, geringer ist, als bei streng linearpolarisiertem Licht. Wird die Helligkeitsschwankung photometrisch gemessen, so läßt sich daraus die Elliptizität des reflektierten Lichtes bestimmen. Positive und negative Elliptizität ändern die Lage des Verdoppelungssprunges in entgegengesetztem Sinne.

4. Während eine Fläche eines isotropen Mediums bei Drehung in ihrer Ebene unter sonst unveränderten Bedingungen keine Änderungen des beobachteten Doppelphänomens ergibt, zeigen sich bei Drehung einer doppeltbrechenden Kristallfläche in ihrer Ebene im allgemeinen Änderungen im Aussehen des Phänomens, die dadurch bedingt sind, daß die Lage des Verdoppelungssprunges von der Lage der Achse bzw. der Binormalen des Kristalles gegenüber der Polarisationsebene des ersten Strahlenbündels abhängig ist. *Es ist somit möglich, ein Medium durch Reflexion der Lummerschen Doppelringe auf Doppelbrechung zu untersuchen.*

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Lummer, für die Anregung zu dieser Arbeit und das rege Interesse, mit dem er ihr Fortschreiten verfolgte, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Breslau, Physikalisches Institut, Februar 1908.

(Eingegangen 28. März 1908.)

8. *Dämpfung elektrischer Schwingungen in Kondensatorkreisen, welche statt der Luft-Funkenstrecke eine Cooper-Hewittsche Quecksilberbogenlampe enthalten;*
von K. Markau.

(Auszug aus der Berliner Dissertation.)

I. Einleitung und Thema.

Die Verwendung der Quecksilberbogenlampe in Schwingungskreisen an Stelle von Luftfunkenstrecken beruht auf der naheliegenden Annahme, daß sich die Schwingungsvorgänge in jeder Vakuumfunkenstrecke ungleich reiner abspielen, als es bei der Luftfunkenstrecke der Fall ist.

Die ersten bekannt gewordenen Versuche mit der Quecksilberbogenlampe als Funkenstrecke wurden von Cooper-Hewitt[1]) angestellt. Er gab auch der Lampe die sie von der Gleichstrombogenlampe unterscheidende bekannte Form, indem er über den beiden Elektroden den kugelförmigen Raum als Kühlkammer anordnete. Hewitt glaubte ungedämpfte Wellen gefunden zu haben.[2])

Die umfangreichen Untersuchungen von G. W. Pierce[3]) zeigten im wesentlichen, daß die Quecksilberbogenlampe die Luftfunkenstrecke in bezug auf Intensität übertrifft und den Vorteil eines gleichmäßigen Arbeitens bietet. Über die Größe des logarithmischen Dekrementes der Schwingungen finden sich indes keine Angaben. Auch H. Th. Simon und M. Reich[4]), die sich bei ihren Versuchen zur Erzeugung hochfrequenter Wechselströme der Quecksilberbogenlampe bedienten, machen

---

1) Broschüre von C. Hewitt aus dem Jahre 1903.

2) Vgl. J. Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen p. 858.

3) G. W. Pierce, Physik. Zeitschr. 5. p. 426. 1904; Phys. Rev. 19. p. 196. 1904; 20. p. 223. 1904.

4) H. Th. Simon u. M. Reich, Physik. Zeitschr. 4. p. 364. 1903; H. Th. Simon, Physik. Zeitschr. 4. p. 737. 1903.

hinsichtlich der Dämpfung nur die allgemeine Bemerkung, daß sie sich von der der Luftfunkenstrecken nicht zu unterscheiden scheint.

Es lagen mithin über den Grad der Dämpfung nur allgemein gehaltene, sich sogar teilweise widersprechende Angaben vor. Hr. Prof. Drude veranlaßte mich daher, das logarithmische Dekrement von Schwingungskreisen mit der Cooper-Hewitt-Lampe als Funkenstrecke nach seiner Methode[1]) zu ermitteln, indem er hoffte, daß es mit dieser Funkenstrecke gelingen würde, geringere Dämpfungen zu erzielen, als es mit der Luftfunkenstrecke möglich war.

II. Versuchsanordnung.

Der Primärkreis bestand aus 1. der Cooper-Hewittschen Quecksilberbogenlampe, welche ich der Kürze halber fortan als „Hg-Lampe" bezeichnen werde; 2. einer je nach den Versuchen konstant gehaltenen oder variablen Selbstinduktion aus 2,5 bzw. 3 mm starkem Kupferdraht und 3. einem variablen Kondensator.

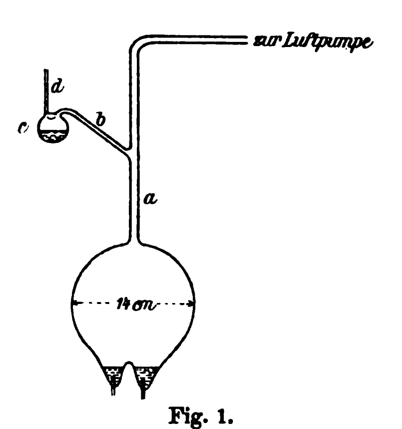


Fig. 1.

Die Hg-Lampe (vgl. Fig. 1) hatte die aus der Figur ersichtliche Gestalt.

Von dem Rohr *a*, das zum Manometer und zur Luftpumpe führte, zweigte sich das Rohr *b* ab, welches in dem Kugelgefäß *c* endigte. Das Füllen der Lampe mit Quecksilber geschah in folgender Weise: Das auf das sorgfältigste durch Salpetersäurefilter gereinigte und getrocknete Quecksilber wurde direkt durch den Ansatz *d* in die Vorlage destilliert und dieser hierauf zugeschmolzen. Nachdem die Hg-Lampe, die während der ganzen Versuche stets in Verbindung mit der Luftpumpe blieb, auf ungefähr 0,01 mm Druck ausgepumpt worden war, wurde aus der Vor-

---

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 15. p. 709. 1904.

lage so viel Quecksilber in die Lampe hinüberdestilliert, bis die Elektrodennäpfe auf ungefähr dreiviertel ihrer Höhe angefüllt waren. Der kleinste Abstand zwischen den Quecksilberkuppen betrug ungefähr 1,5 cm.

Die aus den Elektroden der Hg-Lampe herausragenden Platindrähte tauchten in kleine Quecksilbernäpfe, in welche auch die Zuleitungsdrähte vom Induktorium, sowie die Drähte des Schwingungskreises mündeten. Es war hiermit die Forderung, daß die Erregerleitung möglichst nahe an dem Potentialknoten[1]) anzulegen ist, soweit es die Form der Lampe gestattet, erfüllt.

Zum Evakuieren diente eine verkürzte selbsttätige Quecksilberluftpumpe nach dem Sprengelschen System von E. Regener.[2]) Der Druck wurde an einem Mac Leodschen Manometer gemessen, das die zehntausendstel Millimeter bequem abzulesen gestattete.

Während der Vorversuche hatten sich die Quecksilberelektroden schon nach kurzer Zeit des Stromdurchgangs mit einer trüben Schicht überzogen. Da das Quecksilber selbst auf das peinlichste gereinigt gewesen war, lag die Vermutung nahe, daß die Dämpfe von dem Fett der anfangs in der Versuchsanordnung befindlichen Hähne infolge der Entladungen zersetzt worden waren und die Trübung der Elektrodenoberflächen verursacht hatten.

Es wurden daraufhin nur noch Schliffe mit Quecksilberdichtung ohne jegliches Dichtungsmittel verwendet, und die Quecksilberelektroden behielten ihre spiegelblanke Oberfläche.

Als *Kapazität* im Primärkreis diente ein Petroleumkondensator, dessen Kapazität innerhalb der Grenzen von 40—5960 cm verändert werden konnte.

Der *Meßkreis*, bestehend aus dem Thermokreuz, einer variablen Selbstinduktion (zwei parallele, in Messingrohren schiebbare Kupferdrähte) und einem Kondensator, entsprach genau den von P. Drude[3]) gemachten Angaben.

Der Stromeffekt in dem Meßkreise wurde mit einem Spulengalvanometer von Hartmann u. Braun von hoher

1) P. Drude, l. c. p. 744.
2) E. Regener, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 7. p. 233.
3) l. c. p. 712ff.

Empfindlichkeit gemessen. Zur Erregung diente ein großes Induktorium von 50 cm Schlagweite, das mit Wechselstrom von 50 Perioden in der Sekunde gespeist wurde.

Die Erregung mit Wechselstrom ist aus dem Grunde gewählt worden, weil die Hg-Lampe, wie die Galvanometerausschläge erkennen ließen, sehr viel gleichmäßiger arbeitete als bei Speisung des Induktoriums mit unterbrochenem Gleichstrom (Turbinenunterbrecher). Im Abschnitt IV wird hierauf noch besonders eingegangen werden.

Die für den Betrieb meiner Hg-Lampe günstigste Stärke des der Primärspule des Induktoriums zugeführten Wechselstromes wurde durch die Aufnahme einiger Resonanzkurven ermittelt. Bei einer Speisung des Induktoriums mit

2	Amp.	betrug	die	Dämpfung	γ_1 [1]	= 0,169
3	"	"	"	"	γ_1	= 0,152
4	"	"	"	"	γ_1	= 0,117
5	"	"	"	"	γ_1	= 0,128
6	"	"	"	"	γ_1	= 0,132
7	"	"	"	"	γ_1	= 0,143

Die Dämpfung erreichte ihren kleinsten Wert bei einer Speisung mit 4 Amp. Diese wurde daher bei den folgenden Versuchen zur Speisung des Induktoriums gewählt, mit Ausnahme einer Versuchsreihe, bei der eine größere Stromstärke erforderlich war.

Da zu erwarten war, daß sich in der Hg-Lampe bei längerer Stromschlußdauer Temperatur und Druck verändern würden, so mußte ein Kontaktmacher konstruiert werden, der es ermöglichte, den Primärkreis sowie den Galvanometerstromkreis nur auf eine bestimmte und je nach Bedarf veränderbare Zeitdauer schließen zu können. Es wurde hierfür die Form eines *Pendelunterbrechers* gewählt, dessen Konstruktion aus der Skizze 2 ersichtlich ist.

Die Arbeitsweise des Pendelunterbrechers ist die folgende:

Vor dem Beginn einer Messung liegt das Pendel in der punktiert gezeichneten Lage auf der Schneide *a* des federnden Messingblattes *b*. Soll das Pendel in Tätigkeit treten, so wird

1) Während dieser Versuchsreihe war der Druck konstant auf 0,017 mm gehalten worden.

der kleine Elektromagnet *e* erregt und das Messingblatt *b*, an dessen Unterseite, gegenüber dem Elektromagneten, sich ein Eisenanker befindet, angezogen, so daß das Pendel von der Schneide *a* freikommt und seine Schwingung ausführen kann. Beim Zurückschwingen gleitet das Ende des Pendels auf der eine schiefe Ebene bildenden Nase *c* entlang, drückt dadurch das Messingblatt *b* herunter und wird nach dem Passieren

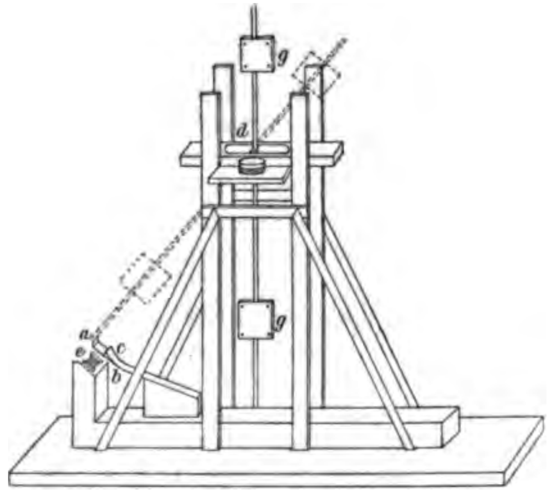


Fig. 2.

der Nase *c* von dem zurückfedernden Messingblatt festgehalten. Um das Pendel von neuem in Tätigkeit zu setzen, muß es mit der Hand auf die Schneide *a* gehoben werden.

An jedem Ende der Lagerachse *d* ist ein Kupferdraht in Form einer Spirale isoliert angebracht, der beim Schwingen des Pendels in ein Gefäß mit Quecksilber taucht und hierdurch den Stromkreis auf der einen Seite für den Speisestrom des Induktoriums, auf der anderen Seite für den Galvanometerstromkreis schließt.

Die Schließungszeit läßt sich sowohl durch die Schwingungsdauer des Pendels mit Hilfe der verschiebbaren Gewichte *g g* als auch durch die Stellung der eintauchenden Spiralen verändern. Durch die letzteren kann man die Stromschlußzeiten sehr bequem noch in der Weise variieren, daß man z. B. das

Galvanometer später anlegt als den Speisestrom. Es ist dies für die Regelmäßigkeit der Galvanometerausschläge von Vorteil, wie P. Drude[1]) gezeigt hat.

Mit Hilfe dieses Pendelunterbrechers wurden außerordentlich gleichmäßige Stromschlußzeiten erzielt, wie aus der Größe der Galvanometerausschläge zu erkennen war. Den besten Beleg hierfür bietet der regelmäßige Verlauf der aufgenommenen Resonanzkurven (vgl. Abschnitt IV).

III. Die Meßmethode.

Für die nachstehenden Messungen ist das von P. Drude[2]) angegebene und nach ihm benannte Meßverfahren angewendet worden. Aus der in üblicher Weise aufgenommenen Resonanzkurve erhält man die Summe der beiden logarithmischen Dekremente $\gamma_1 + \gamma_2$ des Primär- und des Sekundärkreises nach der Formel[3])

$$\gamma_1 + \gamma_2 = \pi \frac{a_1 - a_2}{a_1 + a_2} \sqrt{\frac{\frac{s_1 + s_2}{2}}{s_m - \frac{s_1 + s_2}{2}}}\,.$$

Es bedeuten hierbei a_1 und a_2 Einstellungen der Meßleitung zu beiden Seiten des Resonanzpunktes, s_1 und s_2 die entsprechenden Galvanometerausschläge und s_m der Maximalausschlag im Resonanzpunkt.

Da sich nun bei der Verschiebung der Länge a die Größe der Selbstinduktion und des Widerstandes des Meßkreises ändert, so ist, streng genommen, das γ_2 des Meßkreises in allen Teilen vor und hinter dem Resonanzpunkte ein anderes. Es ist deshalb nicht gleichgültig, welche Werte von a_1 und a_2 bzw. s_1 und s_2 man der Berechnung von $\gamma_1 + \gamma_2$ zugrunde legt. Kombiniert man indessen zwei Einstellungen a_1 und a_2, die symmetrisch zum Resonanzpunkt a_m liegen, so fallen die Variationen von γ_2 heraus.

Es ist jedoch nicht gestattet, zwei beliebige Einstellungen a_1 und a_2 des Meßkreises, selbst wenn sie symmetrisch zu a_m liegen, zu kombinieren, da sie in den einzelnen Teilen der

1) l. c. p. 731.
2) P. Drude, Ann. d. Phys. 15. p. 709. 1904; 13. p. 512. 1904.
3) P. Drude, Ann. d. Phys. 15. p. 722. 1904. Formel (7').

Resonanzkurve erheblich verschiedene Resultate für $\gamma_1 + \gamma_2$ ergeben können. Man erzielt nach Drude die größte Genauigkeit durch die Kombination zweier möglichst gleicher Ausschläge s_1 und s_2, die etwa halb so groß sind wie das Maximum s_m, so daß der Wurzelausdruck möglichst gleich 1 wird. Bei den nachstehenden Versuchen ist durchgängig hiernach verfahren und, besonders wenn es sich um schnell auszuführende Messungen handelte, von der Aufnahme der *vollständigen* Resonanzkurve abgesehen worden.

Für die Berechnung der Dämpfung aus der Resonanzkurve wird in der Theorie vorausgesetzt, daß die Amplitude der elektrischen Schwingungen proportional zu $e^{-\gamma t/T}$ ist, und daß γ hierbei einen konstanten Wert besitzt. Es ist jedoch von J. Zenneck[1]) nachgewiesen worden, daß die Amplitude elektrischer Schwingungen eines geschlossenen Kondensatorkreises, der eine Funkenstrecke enthält, keine Exponentialkurve ist.

Die Ursache hierfür liegt in der bekannten Tatsache,[2]) daß der Widerstand der Funkenstrecke mit dem Abklingen der Schwingung wächst. Daher ist auch für die späteren Schwingungen das Verhältnis zweier aufeinander folgenden Amplituden größer als am Anfang der Schwingung. Aus diesem Grunde kann dem sich aus der Resonanzkurve ergebenden Werte für das logarithmische Dekrement, wie bereits Drude[3]) bemerkt, nur die Bedeutung eines gewissen „*Mittelwertes des Dekrements*" beigemessen werden.

Auf die wichtige Frage der Auswertung der Resonanzkurve in ihren verschiedenen Teilen für die Bestimmung des logarithmischen Dekrements soll weiter unten noch näher eingegangen werden.

Die Dämpfungsmessung ist, wie besonders in neuerer Zeit von M. Wien[4]) hervorgehoben worden ist, nur anwendbar

---

1) J. Zenneck, Ann. d. Phys. 13. p. 822. 1904. Neuerdings ist auch von H. Diesselhorst (vgl. Verh. d. Deutsch. Phys.-Gesellsch. 9. p. 318, 1907) mit Hilfe des Glimmlichtoszillographen gezeigt worden, daß die Dämpfung solcher Schwingungen nicht konstant ist.

2) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 19. p. 649. 1906.

3) l. c.

4) M. Wien, Physik. Zeitschr. 8. p. 764. 1907.

unter der Voraussetzung, daß die magnetische Koppelung eine möglichst lose ist. Ganz allgemein diente bei meinen Versuchen als Maßstab für das Vorhandensein einer genügend kleinen Koppelung das Kriterium, daß sich $\gamma_1 + \gamma_2$ als unabhängig von der Stärke der Koppelung erwies. Über die Größe der Koppelungsverhältnisse bei meinen Versuchen wird im folgenden Abschnitt berichtet werden.

Von der aus der Resonanzkurve sich ergebenden Summe der logarithmischen Dekremente $\gamma_1 + \gamma_2$ des Primär- und des Sekundärkreises ist γ_2 in Abzug zu bringen. γ_2 läßt sich nun bei der Drudeschen Konstruktion des Meßkreises nach der Formel

$$\gamma = \pi . w . \sqrt{\frac{C}{L}}$$

berechnen, weil er keine Funkenstrecke enthält und hier in allen Fällen von Hertzscher Strahlung abgesehen werden darf.

Als Widerstand w kann bei den hohen Wechselzahlen, die je nach der Versuchsanordnung zwischen $2{,}6 . 10^7$ und $3{,}8 . 10^6$ liegen, der Ohmsche Widerstand für stationären Strom nicht in Rechnung gesetzt werden, es würde dies ein zu kleines γ_2 ergeben. Wieviel der Unterschied beträgt, je nachdem der Widerstand des Sekundärkreises für stationären Strom oder für ein Wechselfeld von hoher Frequenz berechnet wird, soll an einem Beispiel gezeigt werden.

Während einer Versuchsreihe war

$$C_2{}^{1)} = 2828 \text{ cm}$$
$$L_2 = 2250 \text{ „}$$
$$\lambda = 158{,}50 \text{ m.}$$

Der Ohmsche Widerstand der Meßleitung, der praktisch nur in dem Widerstand des Thermoelementes besteht, betrug

$$w = 0{,}101 \text{ Ohm.}$$

1) Es seien

C = Kapazität, L = Selbstinduktion, γ = log. Dekrement } des Primär- bzw. des Meßkreises, je nachdem sie mit den Indizes 1 oder 2 versehen sind.

Mithin wird nach der Formel[1])

$$\gamma_2 = \frac{2.\pi^2.w}{c}\frac{C}{\lambda}$$

$$\gamma_2 = 0{,}012.$$

Unter Berücksichtigung der schnellen Schwingung (für $\lambda = 158{,}50$ m ist die Wechselzahl $n = 3{,}79.10^6$) erhöht sich der Widerstand des Thermoelements von $w = 0{,}101$ Ohm auf $w_{eff.} = 0{,}1033$ Ohm.[2]) Hierzu kommt der effektive Widerstand des Meßkreises, dessen Seitenlänge $a = 186{,}5$ cm beträgt, mit $w_{eff.} = 0{,}1443$ Ohm, so daß der Gesamtwiderstand des Meßkreises

$$w_{eff.} = 0{,}248 \text{ Ohm}$$

beträgt und

$$\gamma_2 = 0{,}029$$

wird.

Es hat sich also in diesem Falle das in Abzug zu bringende logarithmische Dekrement γ_2 des Meßkreises von 0,012 auf 0,029 erhöht.

IV. Auswertung der Resonanzkurven.

Es ist bereits im vorigen Kapitel darauf hingewiesen worden, daß es nicht angängig ist, alle beliebigen gleichen Ausschläge s_1 und s_2, deren zugehörige Einstellungen a_1 und a_2 symmetrisch zum Resonanzpunkt liegen, zu kombinieren, um daraus $\gamma_1 + \gamma_2$ zu berechnen. An der Hand der Resonanzkurven (Figg. 3—5) mit der Hg-Lampe als Funkenstrecke soll dies näher erörtert werden.

---

1) P. Drude, l. c. p. 709, Formel (8).

2) Zur Berechnung des effektiven Widerstandes dienten die Rayleighschen Formeln (vgl. Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 21. p. 387 u. 390. 1886. Außerdem wurden für die Fälle, in denen der Faktor $p\,\alpha\,\mu$, wobei

$$p = \frac{2\pi}{T},$$

α = Leitfähigkeit für Gleichstrom der Einheitslänge des Drahtes,
μ = Permeabilität

bedeuten, weder groß gegen 1 noch beträchtlich kleiner als 1 ist, Korrektionen angewendet, die von Zenneck in seinem Buche „Elektromagnetische Schwingungen und drahtlose Telegraphie" S. 410 angegeben sind.

Zu den aufgenommenen (in den Figuren ausgezogenen) Resonanzkurven ist jedesmal diejenige Kurve (gestrichelt) konstruiert worden, welche in allen ihren Teilen dem Mittelwert der Dämpfung entspricht. Diese Kurve sei im Gegensatz zu der wirklich beobachteten als „theoretische" bezeichnet. Für die Berechnung der theoretischen Kurve ist der aus den halben Ausschlägen sich ergebende Dämpfungswert zugrunde gelegt, welcher, wie im vorigen Kapitel näher erörtert worden ist, nach Drude[1]) den genauesten Wert des logarithmischen Dekrements ergeben soll.

Der Vergleich zeigt nun, daß die Abweichung der aufgenommenen Kurven von den theoretischen je nach dem Grade der Dämpfung verschieden ist:

Die Resonanzkurve in Fig. 3, für welche $\gamma_1 + \gamma_2 = 0{,}287$ ist, zeigt bis auf die nur geringen Abweichungen im oberen

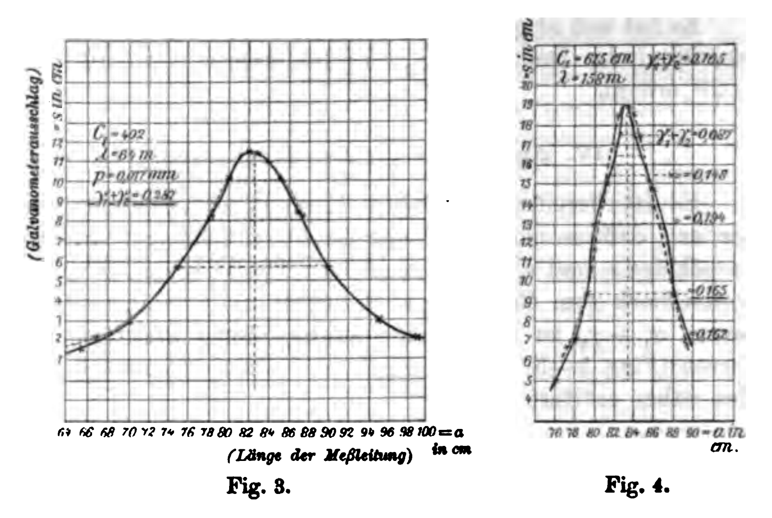


Fig. 3. Fig. 4.

Teile eine gute Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve. Man wird also aus allen Teilen der Kurve einen Wert erhalten, der dem des mittleren Dekrements entspricht.

Bei der Resonanzkurve für die Dämpfung $\gamma_1 + \gamma_2 = 0{,}165$ (Fig. 4) liegt der unterste Teil der beobachteten Kurve nur etwas verschoben zur theoretischen, gibt aber, wie die seitlich

1) l. c.

vermerkte Angabe der Dämpfung (0,162) erkennen läßt, noch eine gute Übereinstimmung mit dem richtigen Wert. In der oberen Hälfte buchtet die beobachtete Kurve erst aus, schneidet dann wieder die theoretische und verläuft in der Form einer Spitze gegen den Resonanzpunkt. Die Werte für das logarithmische Dekrement sind daher im ersteren Teile größer, nach

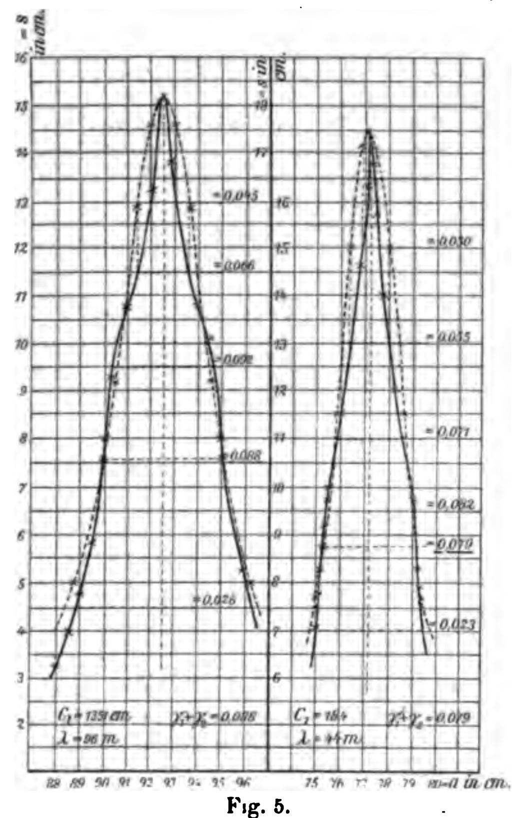


Fig. 5.

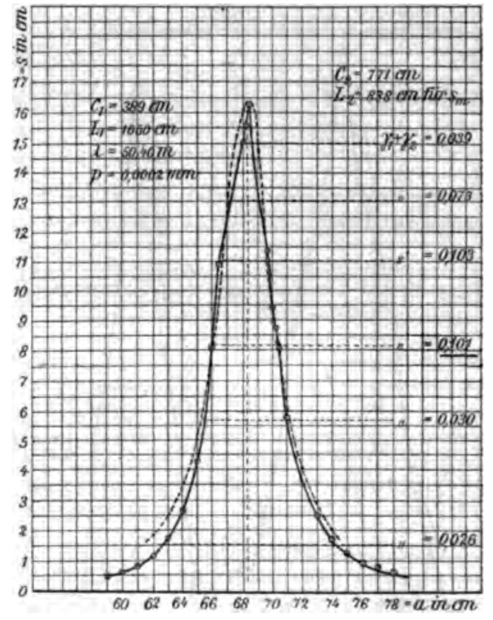
der Spitze zu aber erheblich kleiner als das aus den Halbwerten entnommene Dekrement, wie die beigefügten Zahlen erkennen lassen.

Als Mittel aus all diesen Werten würde sich eine Dämpfung $\gamma_1 + \gamma_2 = 0,151$ ergeben, d. h. ein um 8 Proz. kleinerer als der Normalwert.

Bei den beiden Resonanzkurven (Fig. 5) sind die Ab-

weichungen noch größer geworden. Es hat nicht nur die Spitze an Schärfe und Länge zugenommen, sondern es zeigt auch jetzt die untere Hälfte der Kurve, soweit sie aufgenommen ist, schon bedeutende Abweichungen.

Berechnet man auch hier aus den verschiedenen Teilen der Kurve das logarithmische Dekrement, so würde sich für die Resonanzkurve, für welche, aus den *halben Ausschlägen* be-



Bemerkung. Diese Resonanzkurve ist hin und zurück aufgenommen worden. Stimmten hierbei die Galvanometerausschläge genau überein, so sind sie durch Kreise gekennzeichnet.

Fig. 6.

rechnet, $\gamma_1 + \gamma_2 = 0{,}088$ ist, durch Kombination der Dämpfungswerte aus *allen Teilen der Kurve* $\gamma_1 + \gamma_2 = 0{,}062$ ergeben, und für die andere Resonanzkurve entsprechend anstatt 0,079 der Wert 0,057, mithin Dämpfungswerte, die um 30 Proz. bzw. 28 Proz. zu klein sind.

Da bei den beiden letzten Kurven der untere Teil fehlt, so wurden, um den Verlauf der Abweichungen der beobachteten Resonanzkurve von der theoretischen kennen zu lernen, noch

die beiden Kurven Figg. 6 u. 7 aufgenommen. Sie zeigen wieder dasselbe Bild, und die Dämpfungswerte aus den *halben Ausschlägen* betragen 0,101 bzw. 0,099, während die Kombination der Dämpfungen aus *allen Teilen der Kurve* für beide Kurven 0,062 ergibt. Die Abweichungen sind hier noch größer, weil der untere Teil der Kurven, der sehr abweichende Resultate liefert, berücksichtigt werden konnte.

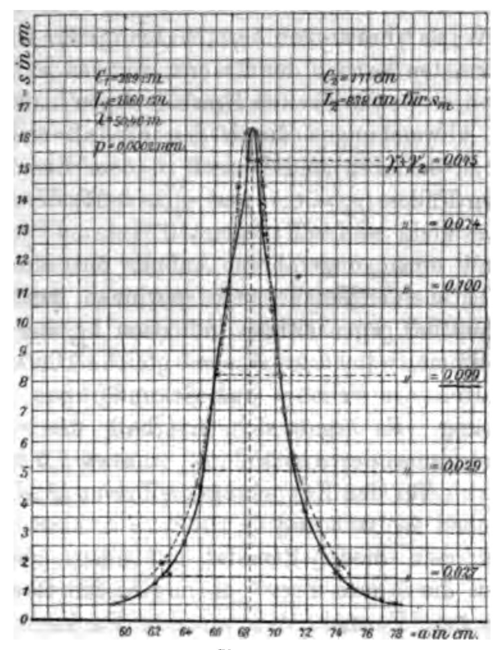


Fig. 7.

Die vorherigen Kurven (Fig. 5) würden vermutlich bei gleicher Vollständigkeit einen ebenso hohen Prozentsatz in der Abweichung ergeben haben.

Die Zusammenfassung dieser Resultate zeigt, daß bei großer Dämpfung (über etwa 0,2) die beiden Kurven gut übereinstimmen. Wird das Dekrement kleiner, so ergeben die Resultate, welche aus der Kombination von Werten aus allen Teilen der Resonanzkurve gewonnen sind, zu kleine Dämpfungen. Diese Abweichungen werden mit Abnahme der Dämpfung größer und betragen für $\gamma_1 + \gamma_2 =$ etwa 0,1 bereits 39 Proz.

Daß die eigentümliche Form der aufgenommenen Resonanzkurven auf irgendwelche zeitlich veränderliche Unregelmäßigkeiten in der Versuchsanordnung zurückzuführen sei, war dem sich stets gleichbleibenden Verlauf der Kurven geschlossen. Auch sprach der Umstand dagegen, daß sich Abnormität nach einem gewissen Gesetz zu entwickeln sch indem die Spitze der Kurve, je geringer die Dämpfung wu eine um so schärfere Gestalt annahm.

Hr. M. Wien[1]) hat nun an *Luft-Funkenstrecken* Abweichun von dem normalen Verlauf der Resonanzkurven wahrgenomm welche den hier beschriebenen Erscheinungen entsprechen. sucht diese Abweichungen durch den Einfluß einer zu en Koppelung zu erklären und kommt zu dem Resultat, daß gewöhnlichen Fällen ($\gamma_1 = 0{,}1$ und $\gamma_2 = 0{,}01$) der Koppelun koeffizient k^2 klein sein soll gegen 10^{-4}.

Um nun einen ungefähren Anhalt für die Größe Koppelung bei meinen Versuchen zu gewinnen, wurde ballisti der Koeffizient der gegenseitigen Induktion L_{12} von zwei Str kreisen bestimmt, welche annähernd gleiche Dimensionen Abstand hatten wie Primär- und Sekundärkreis meiner V suchsanordnung. Es ergab sich innerhalb des von mir nutzten Spielraumes der Abstände L_{12} zu etwa 7,3 bis höchst 13,4 cm, mithin für den Koppelungskoeffizient $k^2 = L_{12}^2/L_{11}$ Werte zwischen $2 . 10^{-5}$ und $7 . 10^{-5}$.

Wendet man dieses Resultat auf einen speziellen F an, z. B. auf die Kurve Fig. 7, so ergibt die Rechnung n der Wienschen Formel, daß an den Punkten der hall Ausschläge die gemessene Intensität um fünf bis höchst 16 Proz. zu vergrößern wäre. Dies würde für $\gamma_1 + \gamma_2$ Feh von gleichfalls fünf bis höchstens 16 Proz. ergeben. Die t sächlichen beobachteten Abweichungen vom Mittelwert erreic aber 100 Proz. und mehr, so daß, wie Hr. Wien selbst an ande Stelle[2]) bemerkt, die von ihm berechneten Korrektionsgröß die beobachtete Erscheinung nicht ganz erklären können.

Als Ursache der beobachteten Erscheinung lag es in nahe, einen Vorgang anzunehmen, der für die Hg-Lampe

1) l. c.

2) M. Wien, Verh. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 5. p. 480. 19

Funkenstrecke charakteristisch ist, wie z. B. das Auftreten einer großen Zahl von Partialentladungen[1]), deren Vorhandensein mit Hilfe des rotierenden Spiegels leicht erkennbar ist.

Da während dieser Versuche das Induktorium mit Wechselstrom betrieben worden war, so konnte es sehr wohl sein, daß diese Art der Erregung infolge des sinusförmigen Verlaufes des Wechselstromes das Auftreten von Partialentladungen noch besonders begünstigt hatte.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde das Induktorium bei 10 Volt Spannung mit einem Turbinenunterbrecher betrieben, dessen Unterbrechungszahl ungefähr mit der Frequenz des Wechselstromes übereinstimmte.

Es war hierbei der Gedanke leitend, daß bei der Verwendung des Turbinenunterbrechers, der eine Stromkurve von disruptiverem Charakter liefert, die Zahl der Partialentladungen geringer sein würde als bei der Erregung mit Wechselstrom. Tatsächlich ließ auch die Beobachtung der Hg-Lampe im rotierenden Spiegel nur eine, selten zwei Partialentladungen erkennen. Würde nun dementsprechend die Resonanzkurve eine weniger zugespitzte Gestalt annehmen, so könnte hierin der Beweis dafür gesehen werden, daß die eigenartige Zuspitzung der Kurve mit dem Vorhandensein sehr zahlreicher Partialentladungen in Verbindung gebracht werden kann.

Die mit dieser Anordnung aufgenommenen Resonanzkurven sind in den Figg. 8 und 9 wiedergegeben. Sie unterscheiden sich sehr unvorteilhaft von den anderen Kurven insofern, als sie große Unregelmäßigkeiten in den Ausschlägen zeigen. So viel lassen die Kurven jedoch deutlich erkennen, *daß die charakteristische Spitze fehlt.*

Es konnte daher als erwiesen betrachtet werden, daß die mehr oder minder zugespitzte Gestalt der Resonanzkurve auf die größere oder kleinere Zahl von Partialentladungen zurückgeführt werden kann.

Der veränderten Form der Resonanzkurve entsprechend zeigen auch die Dämpfungswerte in den einzelnen Teilen nicht so große Differenzen. Es ist z. B. für die Kurve (Fig. 8) der aus den halben Ausschlägen berechnete Wert für $\gamma_1 + \gamma_2 = 0{,}094$,

1) G. W. Pierce, Physik. Zeitschr. 5. p. 426. 1904.

in dem oberen Teile der Resonanzkurve 0,098 und 0,107, für die Kurve (Fig. 9) im mittleren Teile 0,099 und in der Nähe des Resonanzpunktes 0,114 bzw. 0,081.

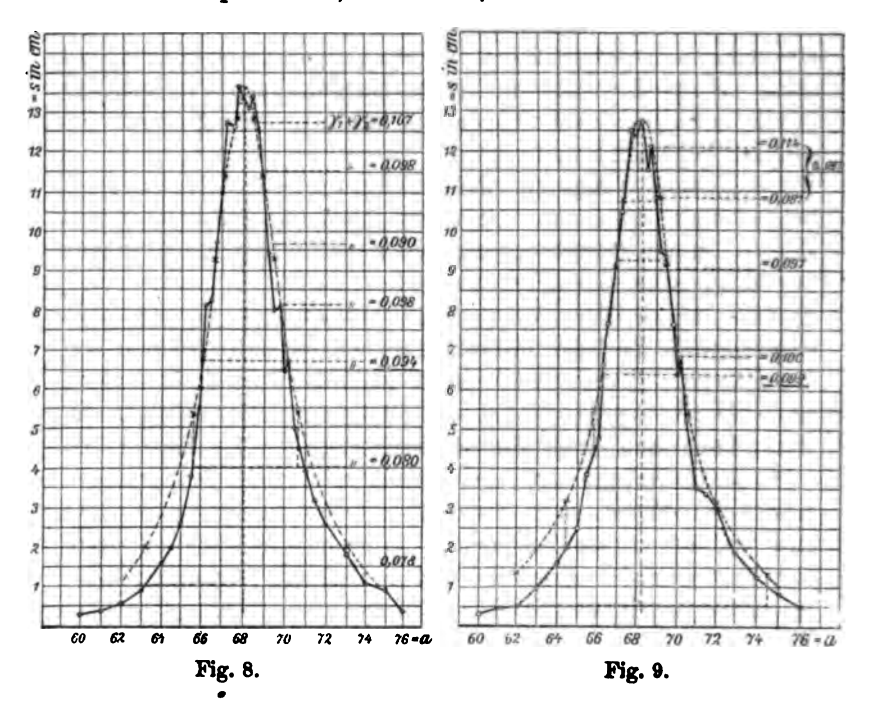


Fig. 8. Fig. 9.

Die Dämpfungswerte zeigen sich also selbst in den obersten Teilen der Kurve nur wenig verschieden von dem als richtig angenommenen Wert aus den halben Ausschlägen. Da nun das Mittel aus diesen Dämpfungswerten (0,099 für Kurve 8 und 0,098 für Kurve 9) gut übereinstimmt mit den aus den *halben Werten* berechneten Dämpfungen (0,101 bzw. 0,99) für die mit *Wechselstromspeisung* aufgenommenen Kurven (vgl. Figg. 6 und 7), so läßt sich für diese der Schluß ziehen, *daß die aus den halben Ausschlägen berechneten Dämpfungswerte diejenige Größe haben, wie sie bei Verschwinden der Partialentladungen zu erwarten wären.*

Die äußere Erscheinung des Funkenspieles in der Hg-Lampe bei diesen Versuchen mit dem Turbinenunterbrecher unterschied sich ganz auffällig dadurch, daß die Entladungs-

funken spärlich und nicht so lichtstark auftraten, während der Funkenübergang zwischen den Elektroden bei Speisung des Induktoriums mit Wechselstrom die Erscheinung eines Lichtbogens hatte. Es ließ sich also auch hiernach vermuten, daß die Zahl der Partialentladungen in letzterem Falle eine sehr viel größere sein mußte.

Betrachtet man nun die eigentümlich spitze Form der Resonanzkurve, die eine bedeutend kleinere Dämpfung darstellt als der mittlere Teil der Kurve, so hat es den Anschein, als ob *zwei Schwingungen übereinander gelagert sind, die gleiche Periode haben, aber zeitlich nacheinander auftreten, und von denen die eine bedeutend weniger gedämpft ist als die andere.*

Setzt man eine große Zahl von Partialentladungen voraus, so könnte man sich die Entstehung dieser beiden übereinander gelagerten Schwingungen vielleicht in folgender Weise erklären:

Während des ersten Funkens einer Entladung entsteht eine Schwingung von verhältnismäßig großer Dämpfung. Die sich nun anschließenden Partialentladungen können schwächer gedämpfte Schwingungen auslösen, eventuell kann sich auch zeitweise ein Lichtbogen ausbilden, über den sich, wie beim Dudellschen Phänomen, eine ungedämpfte Schwingung überlagert.

Ganz allgemein läßt sich aus den Erörterungen dieses Abschnittes der Schluß ziehen, daß bei den hier untersuchten Schwingungen von einem konstanten Dämpfungsverhältnis nicht die Rede sein kann. Dagegen läßt sich ein einigermaßen brauchbarer Mittelwert der Dämpfung nach der Drudeschen Methode feststellen, nämlich derjenige Wert, der sich aus den „halben Ausschlägen" ergibt.

Die Wahl *dieses* Wertes unter den voneinander je nach den in Betracht gezogenen Teilen der Resonanzkurve bis zu beinahe 40 Proz. abweichenden Dämpfungswerten ist in gewissem Grade willkürlich, hat aber eine gewisse Berechtigung insofern, als dieser Wert, wie gezeigt worden ist, gut mit demjenigen übereinstimmt, den man erhält, wenn die Resonanzkurve bei Vermeidung der Partialentladungen einen annähernd normalen Verlauf zeigt.

Die Untersuchung der Abhängigkeit dieses Mittelwertes von den Versuchsbedingungen ist die Aufgabe der folgenden

Abschnitte. Unter dem logarithmischen Dekrement ist dann stets der nach der Drudeschen Methode geschätzte Mittelwert verstanden.

Die Ausführungen dieses Abschnittes geben vielleicht die Möglichkeit an die Hand, in zwangloser Weise die Abweichungen, welche sich in der Literatur, wie eingangs erwähnt, über die Größe des logarithmischen Dekrements von Schwingungskreisen mit Hg-Funkenstrecke vorfinden, durch die verschiedene Auswertung der Resonanzkurven zu erklären.

V. Einfluß des Druckes auf Intensität und Dämpfung.

Bei den ersten Versuchen, den Einfluß des Druckes in der Hg-Lampe auf die Intensität und die Dämpfung festzustellen, entstand eine Schwierigkeit insofern, als sich der Druck während der Aufnahme einer Resonanzkurve wesentlich veränderte: Infolge des Stromdurchganges wurde das Quecksilber erwärmt und gab, ebenso wie die Glaswände, die okkludierten Gase frei. Es war dies besonders störend zu Anfang der Versuchsreihe bei noch verhältnismäßig hohem Druck von über 0,01 mm. Blieb dagegen die Sprengelpumpe während der Messung in Tätigkeit, so sank der Druck.

Diesem Übelstande ließ sich in der Weise abhelfen, daß die Stromschlußdauer, die bisher 3 Sek. betragen hatte, auf $^3/_5$ Sek. herabgesetzt wurde. Ferner wurde der Gang der Messung beschleunigt, indem zu jeder Messung nur sechs Beobachtungen gemacht wurden, nämlich bei den Einstellungen für die halben Ausschläge und den Resonanzpunkt, die Kurve hin und zurück, je eine Beobachtung. Die Lage des Resonanzpunktes war genau bekannt und blieb während der Versuchsreihe dieselbe.

Der Druck wurde vor und nach jeder Beobachtungsreihe gemessen und erwies sich bei diesem Verfahren als hinreichend konstant. Die Ergebnisse enthält die Tab. I.

Bei der Diskussion dieser Versuchsreihe muß vorausgeschickt werden, daß die durch die Ablesung am MacLeod-Manometer erhaltenen Angaben über den Druck nicht den Anspruch machen können, die Druckverhältnisse in der Hg-Lampe in der unmittelbaren Nähe der Elektroden *während der Oszillationen* wiederzugeben.

Tabelle I.

C_1 = 402 cm C_2 = 1028 cm
L_1 = 2557 cm L_2 = 1014 cm
λ = 64 mm w_2 = 0,210 Ohm
C_1/L_1 = 0,157 γ_2 = 0,022

Druck p in mm	Maximalausschlag s_m in cm	γ_1	Lampenwiderstand w in Ohm
0,0235	1,95	0,127	2,83
0,0150	4,5	0,100	2,18
0,0115	5,5	0,093	2,01
0,0074	6,6	0,084	1,79
0,0045	6,9	0,081	1,72
0,0029	7,45	0,076	1,60
0,0016	7,5	0,076	1,60
0,0011	7,4	0,074	1,55
0,0009	7,5	0,070	1,45

Durch den Funkenübergang wird etwas Quecksilber zum Verdampfen gebracht, und es bildet sich dicht über und zwischen den Elektroden eine Zone höheren Druckes. Wenn also auch, wie gesagt, der gemessene Druck nicht den wirklich zwischen den Elektroden während des Funkenüberganges herrschenden Druck angibt, so ist er doch insofern von Wichtigkeit, als er die Höhe des Entladungspotentials bedingt, welches erforderlich ist, damit das Funkenspiel einsetzen kann.

Wie die Tabelle und die zugehörigen Kurven (Figg. 10 und 11) zeigen, ist mit der Abnahme des Druckes eine beträchtliche Verminderung des logarithmischen Dekrements verbunden. Bei der angewandten Druckvariation beträgt die Abnahme von γ_1 rund 45 Proz.

Die Intensität der Schwingungen, gemessen durch den Maximalausschlag s_m im Resonanzpunkt, nimmt mit Abnahme des Druckes stetig bis zu einem Druck von ungefähr 0,003 mm zu und bleibt von da ab bis 0,0009 mm konstant. Leider gelang es an dem betreffenden Tage nicht, den Druck noch weiter herabzusetzen.

Es traten übrigens bereits bei höherem Druck als 0,0235 mm Schwingungen auf — die ersten wurden bei einem Druck von 0,05 mm beobachtet —, doch waren die Ausschläge im Galvanometer so unregelmäßig, daß die Dämpfung nicht

mit Sicherheit berechnet werden konnte; so viel ließ sich jedoch erkennen, daß sie größer war als 0,13.

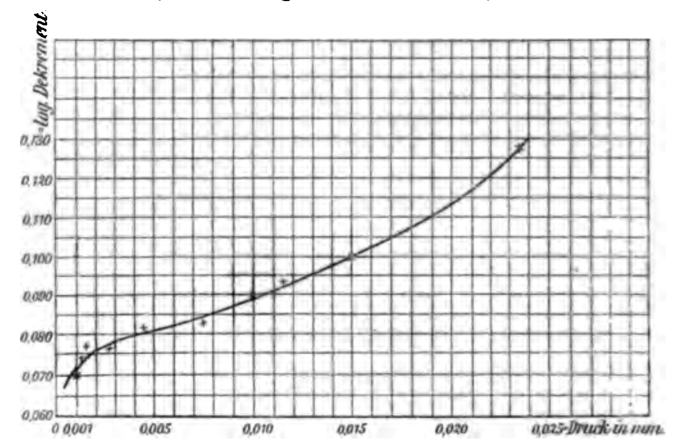


Fig. 10. Abhängigkeit des log. Dekrementes vom Druck (Tab. I).

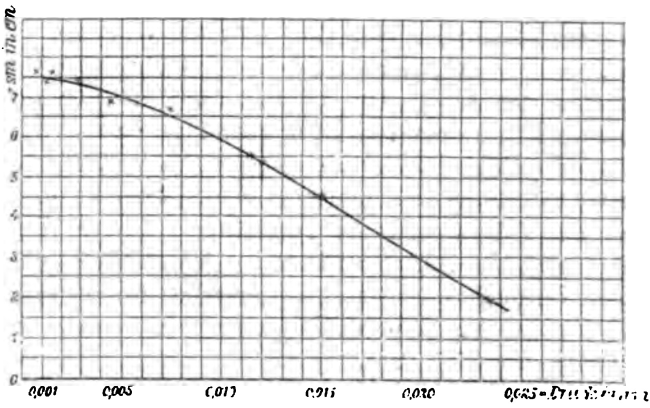


Fig. 11. Abhängigkeit der Intensität (Maximalausschlag im Resonanzpunkt) vom Druck (Tab. I).

Für die Beurteilung der Hg-Lampe als Funkenstrecke ist es wesentlich, den Widerstand zu kennen, den sie während des Ablaufes der Oszillationen darbietet. Es wurde deshalb aus der Dämpfung der Gesamtwiderstand nach der Formel[1])

$$w = \frac{\gamma \cdot c}{2 \cdot \pi^2} \cdot \frac{\lambda}{C}$$

1) Vgl. P. Drude, Ann. d. Phys. 15. p. 709, Formel (8) und p. 764.

berechnet und der effektive Widerstand[1]) der die Selbstinduktion bildenden Kupferdrähte hiervon in Abzug gebracht. Die Resultate[2]) sind in der letzten Kolumne der Tab. I zusammengestellt. Sie zeigen, daß der Widerstand der Hg-Lampe, den wir fortan kurz mit „Lampenwiderstand" bezeichnen werden, mit Abnahme des Druckes kleiner wird.

Über die Lichterscheinung und Verteilung der Entladungsfunken auf den Elektroden ist noch folgendes zu bemerken.

Bei höherem Druck bis herab zu ungefähr $p = 0{,}05$ mm zeigte die Hg-Lampe in ihrem oberen Teile grüne Fluoreszenz, während die Elektroden sich mit anfänglich violettem, bei Verminderung des Druckes immer weißlicher werdenden Glimmlicht umgaben.

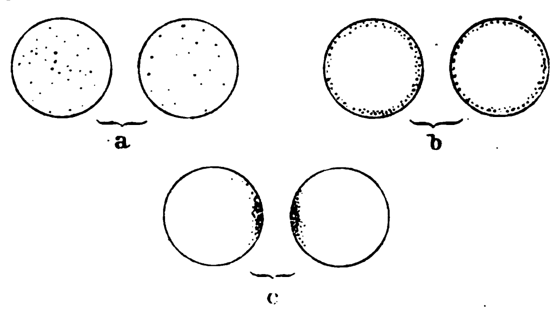


Fig. 12.

Von dem Auftreten der Schwingungen ab ließen sich je nach der weiteren Druckverminderung folgende drei Typen der Entladungserscheinung unterscheiden (vgl. Fig. 12):

a) *bei p von etwa* 0,05—0,02 mm:
Die beiden Elektroden zeigten überall verstreut kleine aufblitzende Funken.

b) *bei p gleich etwa* 0,02—0,007 mm:
Die Entladungsfunken bildeten an den Rändern der Elektroden entlang einen vollständigen Kranz.

---

1) Vgl. die Bemerkung in Anm. 2 auf p. 175.

2) Für den Funkenwiderstand gilt dasselbe, was bereits auf p. 173 von dem logarithmischen Dekrement gesagt war. Die Berechnungen von w aus γ sind daher nur insofern als richtig anzusehen, als sie uns einen gewissen Mittelwert des Funkenwiderstandes liefern.

c) *bei p unterhalb* 0,007 mm:
Die Entladungserscheinung zog sich mehr und mehr an den einander nächsten Stellen der Elektroden zusammen und erschien dem bloßen Auge fast wie ein Lichtbogen.

VI. Einfluß der Temperatur.

G. W. Pierce[1]) hatte gefunden, daß die Wirkung der Hg-Lampe durch die Temperatur außerhalb des Gefäßes beeinflußt wird. Die größte Intensität erzielte er bei einer Temperatur von 95°, während bei 66° und bei 133° die Ausschläge im Galvanometer nur noch den dritten Teil der bei 95° erhaltenen betrugen.

Um nun festzustellen, ob die Steigerung der Temperatur auch auf die Dämpfung von Einfluß sei, wurden die folgenden Messungen unternommen.

Die Hg-Lampe wurde in einem Gefäß mit Paraffinöl montiert, das mit Glühlampen geheizt werden konnte. Für die Gleichmäßigkeit der Temperatur sorgten zwei Rührer, die durch einen Motor betrieben wurden.

Die Messungen wurden in der im vorigen Abschnitt angegebenen schnellen Weise ausgeführt, da vorauszusehen war, daß der Druck in der Hg-Lampe sich infolge der Temperaturerhöhung verändern würde. Die Luftpumpe war, um die Druckerhöhung möglichst auszugleichen, während der Versuche in Tätigkeit. Die Ergebnisse sind in der Tab. II wiedergegeben.

Die Messungen wurden mehrfach wiederholt und zeigten gute Übereinstimmung mit obigen Resultaten.

Wie die Tabelle zeigt, war es nicht gelungen, den Druck ganz konstant zu halten, doch sind die kleinen Änderungen der Drucke gering im Vergleich mit dem Sättigungsdruck des Quecksilberdampfes bei den angewandten Temperaturen. (Der Sättigungsdruck des Quecksilberdampfes beträgt nach den Messungen von Regnault[2]) z. B. bei 60° 0,164 mm und bei

1) l. c.
2) Vgl. V. Regnault, Winkelmanns Handbuch der Physik III. 2. p. 977.

100° bereits 0,75 mm). Es ist daraus zu schließen, daß infolge der Temperaturerhöhung etwa freiwerdende okkludierte Gase keinen störenden Einfluß auf die Versuche ausgeübt haben.

Tabelle II.

$C_1 = 402$ cm $\quad C_2 = 1028$ cm
$L_1 = 2557$ cm $\quad L_2 = 1014$ cm
$\lambda = 64$ mm $\quad w_{2\,\text{eff.}} = 0{,}284$ Ohm
$\gamma_2 = 0{,}03$

Temperatur	Maximal-ausschlag s_m in cm	γ_1	p in mm	w_1 in Ohm
18°	59,3	0,073	0,0009	1,53
31	48,0	0,074	0,0010	1,55
49	33,6	0,077	0,0020	1,62
60	25,05	0,081	0,0025	1,72
71	21,5	0,087	0,0023	1,87
80	18,9	0,095	0,0024	2,06
90	13,1	0,105	0,0029	2,30
100	9,8	0,111	0,0026	2,45

Das Ergebnis ist folgendes: Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der Schwingung ab, die Dämpfung und der Funkenwiderstand wachsen hingegen (vgl. Figg. 13 und 14).

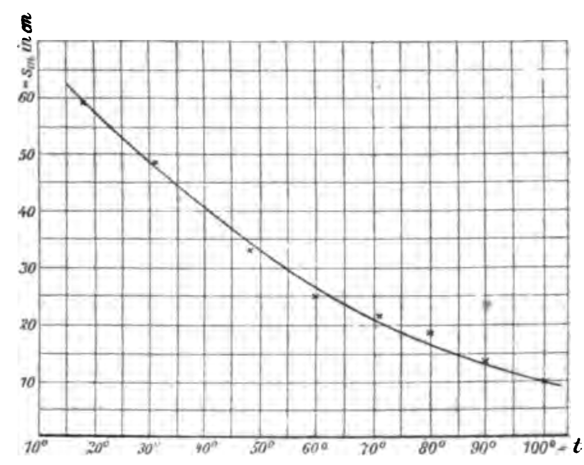


Fig. 13. Abhängigkeit der Intensität von der Temperatur (Tab. II).

Die Erklärung für die obigen Resultate ist wohl darin zu suchen, daß mit steigender Temperatur mehr Quecksilber verdampft und dadurch der Druck in der Nähe der Elektroden steigt. Mit dieser Drucksteigerung sind nun wiederum die im vorigen Abschnitt behandelten Erscheinungen verknüpft.

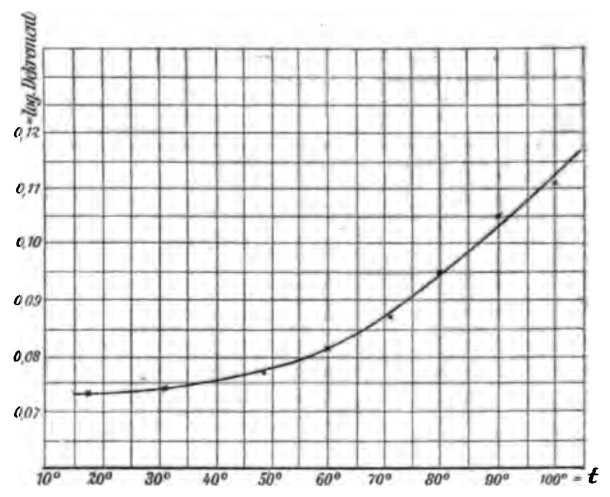


Fig. 14. Abhängigkeit des log. Dekrementes von der Temperatur (Tab. 11).

Das Ergebnis dieser Versuchsreihe steht also ganz im Einklang mit dem Einfluß, den der Druck auf die Intensität und Dämpfung ausübt. Es läßt sich daher, vorausgesetzt, daß keine Veränderungen in der Größe von Kapazität und Selbstinduktion mitsprechen, für meine Versuche wohl der Schluß ziehen, daß

> *mit steigendem Druck, ganz gleich, aus welcher Ursache die Drucksteigerung eintritt, die Intensität der Schwingung abnimmt, während die Dämpfung und der Funkenwiderstand wachsen.*

Der Unterschied zwischen diesen Resultaten und den zu Anfang des Abschnittes erwähnten Beobachtungen des Hrn. Pierce ist vielleicht dadurch zu erklären, daß andere Größenverhältnisse der Hg-Lampen vorgelegen haben und eine andere Art der Speisung verwendet wurde.

VII. Einfluß der Kapazität.

Da der Meßkreis nur eine Wellenlänge von ungefähr 120 m zu messen gestattete, wurde, um die Variationsmöglichkeit von C_1 zu vergrößern, eine kleinere Selbstinduktion $L_1 = 1180$ cm gewählt. In der folgenden Versuchsreihe ist außer der Kapazität C_1 nichts verändert worden und der Druck, der wie immer vor und nach jeder Messung kontrolliert wurde, konstant auf 0,0005 mm gehalten. Das Ergebnis enthält die Tab. III.

Tabelle III.

C_1 = variabel; L_1 = 1180 cm; p = 0,0005 mm.

C_1 in cm	λ in m	C_1/L_1	γ_1	w_1 in Ohm
389	42,6	0,33	0,052	0,76
907	65,0	0,76	0,075	0,70
1426	81,5	1,20	0,090	0,65
1944	95,2	1,65	0,093	0,55
2462	107,0	2,09	0,101	0,50
2981	117,8	2,53	0,109	0,48

Die vorstehenden Resultate lassen folgendes erkennen:

1. Das logarithmische Dekrement wächst mit der Zunahme der Kapazität.

2. Der Lampenwiderstand nimmt ab mit wachsender Kapazität.

Die letztere Tatsache steht im Einklang mit den von G. W. Pierce[1]) gemachten Beobachtungen und ist insofern beachtenswert, als Pierce den Lampenwiderstand kalorimetrisch bestimmt hat, während hier der Lampenwiderstand durch Berechnung aus der Dämpfung ermittelt worden ist. Einige der von Hrn. Pierce für den Widerstand gefundenen Werte sind die folgenden:

$$\text{Für } C/L = \frac{11700}{117000} = 0{,}10 \text{ ist } w = 0{,}657 \text{ Ohm.}$$

$$\text{Für } C/L = \frac{28170}{117000} = 0{,}24 \text{ ist } w = 0{,}444 \text{ Ohm.}$$

1) G. W. Pierce, l. c.

Für $C/L = \frac{65700}{117000} = 0{,}56$ ist $w = 0{,}236$ Ohm.

Für $C/L = \frac{105300}{117000} = 0{,}90$ ist $w = 0{,}20$ Ohm.

Vergleicht man diese Zahlen mit denen der Tab. III, so sieht man, daß die Größenordnung dieselbe ist. Eine genauere quantitative Übereinstimmung kann nicht erwartet werden, da der Lampenwiderstand außer von dem Verhältnis C/L noch von dem Elektrodenabstand und der Art der Stromerregung abhängig ist.

Bezüglich des Lampenwiderstandes zeigt das Verhalten der Hg-Lampe mit dem der Luftfunkenstrecke vollkommene Analogie, da auch bei dieser der Funkenwiderstand mit wachsender Kapazität geringer wird, wie Lindemann[1]), Rempp[2]) und Brooks[3]) angegeben haben.

Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, daß mit wachsender Kapazität auch zugleich die mit jedem Funken transportierte Elektrizitätsmenge größer wird.

Ganz im Gegensatz zu dieser Analogie zwischen der Hg-Lampe und der Luftfunkenstrecke steht deren Verhalten in bezug auf das logarithmische Dekrement. Bei der Hg-Lampe wächst die Dämpfung mit der Zunahme der Kapazität. Diese Steigerung ist recht beträchtlich, nämlich, wie die Tabelle zeigt, bei einer noch nicht achtfachen Vergrößerung der Kapazität 52 Proz.

Dieses Resultat ist insofern bemerkenswert, als es, wie oben angedeutet, nicht mit dem bekannten Verhalten der Luftfunkenstrecke übereinstimmt, denn es nimmt bei dieser, wie G. Rempp[2]) und H. Brooks[3]) gezeigt haben, das Dekrement mit wachsender Kapazität ab bis zu einer Kapazität von etwa 900 cm (nach Rempp) bzw. 1800 cm (nach Brooks) und bleibt bei weiterer Vergrößerung der Kapazität ziemlich konstant.

Bei der Hg-Lampe nimmt dagegen die Dämpfung mit der Kapazität zu, d. h. es ist γ, da die Selbstinduktion bei diesen Versuchen konstant gehalten war, mit zunehmendem C/L ge-

---

1) R. Lindemann, Ann. d. Phys. 12. p. 1012. 1903.
2) G. Rempp, Ann. d. Phys. 17. p. 627. 1905.
3) H. Brooks, Phil. Mag. (6) 2. p. 92. 1901.

wachsen. Es erschien nun interessant, die Dämpfung und den Widerstand zu studieren, wenn C sowohl als auch L variiert werden. Um dabei aber den eventuellen Einfluß der Periode[1]) auf den Widerstand zu eliminieren, mußten die Versuche so angestellt werden, daß $\sqrt{C.L}$ konstant blieb.

VIII. **Einfluß des Verhältnisses C/L bei konstanter Periode.**

Um einen möglichst großen Spielraum für die Variationsmöglichkeit von C/L zu haben, wurde der Meßkreis derartig erweitert, daß er Wellen von 188 m Länge zu messen gestattete.

Die kleinste durch die Versuchsanordnung bedingte Selbstinduktion betrug $L_1 = 1710$ cm, so daß sich als konstante Periode eine Wellenlänge von ungefähr

$$\lambda = 2\pi . \sqrt{3629 . 1710} = 158 \text{ m}$$

ergab.

Da Messungen dieser Art, soweit mir bekannt, für die Luftfunkenstrecke noch nicht vorliegen, so wurden die Messungen auch gleichzeitig auf die Luftfunkenstrecke ausgedehnt. Die Anordnung zeigt Fig. 15.

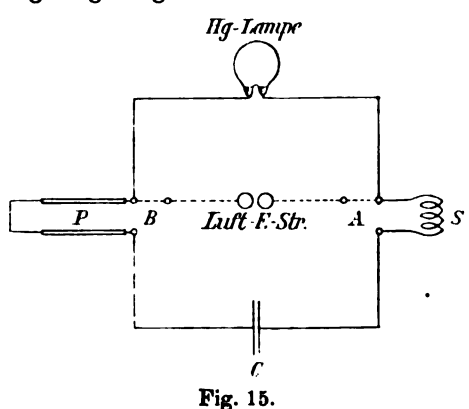


Fig. 15.

Mit Hilfe der drei Quecksilbernäpfchen bei A und B konnte die Hg-Lampe oder die Luftfunkenstrecke eingeschaltet werden. Die Variation der Selbstinduktion wurde durch Zuschalten von Spulen S bei A bewirkt. Zum feineren Regulieren der Wellenlänge diente der Posaunenauszug P.

1) P. Drude, l. c. p. 710ff.

Der Gang der Messungen war folgender: Die Lage des Resonanzpunktes im Sekundärkreis für die Wellenlänge $\lambda = 158$ m war bekannt. Wurde die Selbstinduktion L_1 durch Einschalten einer anderen Spule verändert, so mußte die Größe der Kapazität C_1 entsprechend variiert werden, bis die Wellenlänge von 158 m möglichst annähernd erreicht war. Die genauere Einstellung erfolgte darauf mit Hilfe des Posaunenauszuges P. Außer den Variationen von C/L innerhalb der konstanten Periode wurde nichts verändert und der Druck in der Hg-Lampe konstant auf 0,0003 mm gehalten.

Da diese Parallelversuche zwischen der Hg-Lampe und der Luftfunkenstrecke auch die Möglichkeit zur Vergleichung ihrer Widerstände bieten sollten, so mußten die Funkenlänge (7 mm) der Luftfunkenstrecke und ebenso die Speisung des Induktoriums während der ganzen Versuchsreihe ohne Rücksicht auf das Eintreten von Partialentladungen dieselben bleiben.

Das Ergebnis war folgendes:

Tabelle IV.

Die Luftfunkenstrecke.

$f = 7$ mm; $w_2 = 0{,}248$ Ohm; $\gamma_2 = 0{,}029$; $\lambda = 158$ m.

C_1 in cm	L_1 in cm	C/L	γ_1	Gesamt-w in Ohm	hiervon in Abzug: $w_{eff.}$ der Spulen[2]	hiervon in Abzug: $w_{eff.}$ der Zuleitung	Funkenwiderstand w in Ohm
130	47500	0,003	0,422	78,1	0,510	0,165	77,4
259	24200	0,011	0,317	29,4	0,312	0,183	29,0
430	14720	0,029	0,281	15,7	0,197	0,112	15,4
553	11700	0,047	0,211	9,2	0,156	0,123	8,9
675	9350	0,072	0,198	7,06	0,127	0,145	6,79
798	7780	0,103	0,191	5,76	0,099	0,173	5,49
1044	6070	0,172	0,186	4,28	0,071	0,199	4,01
1351	5075	0,266	0,182	3,24	0,043	0,229	2,97
1552	4100	0,379	0,181	2,80	0,043	0,148	2,61
1814	3500	0,518	0,179	2,38	0,043	0,139	2,20
2722	2340	1,16	0,177	1,57	—	0,164	1,41
3629[1]	1710	2,12	—	—	—	—	—

1) Der Kondensator lud sich nicht mehr auf.

2) Der effektive Widerstand der Spulen ist nach den von A. Sommerfeld (Ann. d. Phys. 15. p. 673. 1904) angegebenen Formeln berechnet

Tabelle V.

Die Hg-Lampe.

$p = 0{,}0008$; $w_s = 0{,}248$ Ohm; $\gamma_s = 0{,}029$; $\lambda = 158$ m.

C_1 in cm	L_1 in cm	C/L	γ_1	Gesamt-w in Ohm	hiervon in Abzug $w_{eff.}$ der Spulen[1])	$w_{eff.}$ der Zuleitung	Lampenwiderstand w in Ohm
130	47500	0,008	0,172	31,8	0,510	0,165	31,1
259	24200	0,011	0,155	14,4	0,312	0,133	14,0
430	14720	0,029	0,139	7,78	0,197	0,112	7,5
558	11700	0,047	0,134	5,84	0,156	0,128	5,56
675	9350	0,072	0,138	4,92	0,127	0,145	4,65
798	7780	0,103	0,141	4,25	0,099	0,178	3,98
1044	6070	0,172	0,155	3,57	0,071	0,199	3,30
1351	5075	0,266	0,165	2,94	0,048	0,229	2,67
1552	4100	0,379	0,171	2,67	0,043	0,148	2,48
1814	3500	0,518	0,175	2,32	0,043	0,139	2,14
2722	2340	1,16	0,182	1,61	—	0,164	1,45
3629	1710	2,12	0,191	1,27	—	0,183	1,09

Die Resultate dieser beiden Tabellen (vgl. auch Figg. 16 und 17) lassen folgendes erkennen:

---

worden. Wenn mit w_0 der Gleichstromwiderstand der Spule und mit w ihr Widerstand bei schnellen Schwingungen bezeichnet wird, so ist

$$\frac{w}{w_0} = \gamma \cdot \frac{\alpha}{2},$$

wobei

$$\alpha = 2\pi\varrho\sqrt{2n\sigma}$$

ist, worin ϱ = Drahtradius, n = Schwingungszahl, σ = Leitfähigkeit bedeuten.

γ ist ein Zahlenfaktor, der sich aus Versuchen zu 0,65 ergeben hat. Die hiernach berechneten Werte für den Widerstand der Spulen sind um ungefähr 23 Proz. höher als die Werte, welche sich ergeben würden, wenn der effektive Widerstand der Spulen nach den Rayleighschen Formeln (für geraden Draht) berechnet worden wäre.

1) Vgl. Anm. 2 p. 194 u. 195.

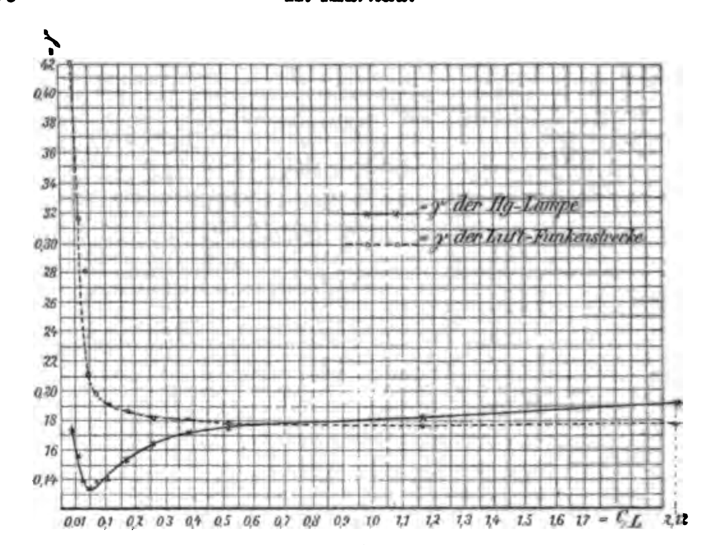


Fig. 16. Abhängigkeit der Dämpfung von dem Verhältnis C/L bei konstanter Periode ($\lambda = 158$ m).

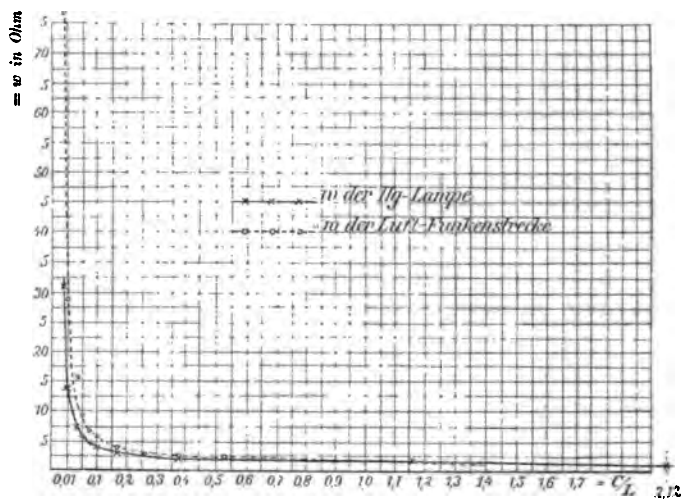


Fig. 17. Abhängigkeit des Funkenwiderstandes w von dem Verhältnis C/L bei konstanter Periode ($\lambda = 158$ m).

1. Für die Luftfunkenstrecke.

Innerhalb weiter Grenzen ist die *Dämpfung* unseres Schwingungskreises mit Luftfunkenstrecke (vgl. Fig. 16) nahezu

unabhängig von dem Verhältnis C/L, wenn $C.L$, d. h. die Periode, konstant ist.

Dies gilt im vorliegenden Falle, solange das Verhältnis C/L größer als 0,05 ist; nimmt C/L kleinere Werte an, so nimmt die Dämpfung zu.

Der *Widerstand* der Luftfunkenstrecke (Fig. 17) zeigt mit wachsendem C/L bis zu einem Werte von etwa 0,05 ein schnelles Abfallen. Von da ab nimmt w nur noch in geringem Maße ab.

2. Für die Hg-Lampe.

Ganz anders liegt der Fall für die Hg-Lampe. Die *Dämpfung* (vgl. Fig. 16) nimmt mit wachsendem C/L ab bis zu einem Werte von $C/L =$ etwa 0,05. Bei weiterer Vergrößerung von C/L tritt zunächst ein schnelles, nachher geringeres Ansteigen der Dämpfung ein. *Die Kurve zeigt also ein deutlich ausgeprägtes Minimum der Dämpfung, das bei einem Verhältnis von $C/L =$ etwa 0,05 liegt.*

Der *Lampenwiderstand* (Fig. 17) nimmt mit wachsendem Verhältnis von C/L zuerst schnell ab bis zu einem Werte von $C/L =$ etwa 0,05, dann weniger, und bleibt bei weiterer Zunahme von C/L fast konstant.

Bemerkenswert ist noch, daß die Kurven des Lampenwiderstandes und des Widerstandes der Luftfunkenstrecke sich ebenfalls schneiden, wie die entsprechenden Kurven der logarithmischen Dekremente, und zwar bei ungefähr dem gleichen Verhältnis von C/L.

Aus der Betrachtung der Tabellen kann man nun ersehen, daß der Widerstand für die verschiedenen Versuchsbedingungen (d. h. verschiedene Größe von C und L) nicht konstant ist. Wie wir schon im Abschnitt VII gezeigt haben, sinkt der Widerstand mit wachsender Kapazität. Aus den Tabb. IV und V geht nun hervor, daß bei Vergrößerung des Verhältnisses C/L bei konstanter Periode ein sehr viel stärkeres Abnehmen des Widerstandes eintritt, als nach den Versuchen bei konstanter Selbstinduktion und variabler Kapazität zu erwarten gewesen wäre.

Daraus muß man schließen, daß der Widerstand besonders bei großem L außer von C auch durch die Größe von L be-

einflußt wird. Ein solcher Einfluß ist auch von Drude[1]) beobachtet worden. Drude vermutete die Ursache hierfür in dem Einfluß der Periode, er sagt hierüber folgendes: „Der Grund ist wohl darin zu suchen, daß mit wachsendem L die Periode P wächst, daher mehr Dissoziationsarbeit vom Funken zu leisten ist, weil vor Einsetzen des Funkens der Warburgsche Vorprozeß (Dissoziation der Luft) stattfinden muß und diese Dissoziation mit einer bestimmten Geschwindigkeit wieder zurückgeht.“

Wie aber aus den mitgeteilten Resultaten hervorgeht, muß *hier* ein anderer Grund vorliegen, da hier die Periode konstant gehalten worden war.

Die Widerstandskurven der Luftfunkenstrecke und der Hg-Lampe unterscheiden sich lediglich durch stärkeren Anstieg.

Das oben erwähnte Minimum der Dämpfung bei der Hg-Lampe erklärt sich aus unseren Betrachtungen dadurch, daß von großen Verhältnissen von C/L herab bis zu dem Werte $C/L =$ etwa 0,05, bei dem das Minimum eintritt, die Änderungen von w geringfügig sind, infolgedessen muß bis zu diesem Punkt durch Verkleinerung von C/L eine Verminderung der Dämpfung möglich sein. Unterhalb dieses Wertes wird w sowohl durch die Verkleinerung der Kapazität als auch durch die Vergrößerung der Selbstinduktion derartig schnell gesteigert, daß die Dämpfung trotz der Verkleinerung von C/L ansteigt.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Resonanzkurve kann bei Verwendung einer Hg-Lampe als Funkenstrecke infolge gewisser Vorgänge (Partialentladungen? Lichtbogenbildung?) eine Gestalt annehmen, die sich von der theoretischen Form ganz wesentlich unterscheidet.

2. In solchen Fällen ist daher das Drudesche Verfahren zur Bestimmung des logarithmischen Dekrementes nicht anwendbar. Es läßt sich jedoch nach der Drudeschen Methode ein gewisser Mittelwert der Dämpfung angeben, welcher aus den „halben Ausschlägen“ berechnet wird.

3. Die durchschnittliche Dämpfung von Schwingungskreisen mit einer Hg-Lampe als Funkenstrecke ist, nach den vor-

1) P. Drude, l. c. p. 711.

liegenden Versuchen zu schließen, nur wenig verschieden von der Dämpfung der Luftfunkenstrecken, sie ergibt sich hier im allgemeinen etwas kleiner.

Die diesem Ergebnis widersprechenden Angaben in der Literatur lassen sich durch die von mir beobachteten Unregelmäßigkeiten im Verlaufe der Resonanzkurven erklären, die besonders in der Nähe des Resonanzpunktes scheinbar viel zu kleine Dämpfungen ergeben können.

4. Der in einem mit der Hg-Lampe kommunizierenden Manometer gemessene Druck ist für die Intensität der Schwingung, die Dämpfung und den Lampenwiderstand von großem Einfluß. Durch Erhöhung des Druckes wird die Dämpfung und der Lampenwiderstand vergrößert, die Intensität der Schwingung verringert.

5. Bei den von mir gewählten Versuchsbedingungen ist der Einfluß der Temperatur folgender: Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der Schwingung ab, die Dämpfung und der Lampenwiderstand wachsen hingegen. Also wirkt Temperaturerhöhung ebenso wie Druckvermehrung, was erklärlich ist, wenn man annimmt, daß die Temperaturerhöhung eine Drucksteigerung in der Umgebung der Elektroden hervorruft.

6. Mit Zunahme der Kapazität (bei konstant gehaltener Selbstinduktion) wird in der Hg-Lampe das logarithmische Dekrement größer, der Widerstand dagegen kleiner.

7. Für die von mir benutzte *Hg-Lampe* als Funkenstrecke ist das Verhältnis von Kapazität und Selbstinduktion bei konstanter Periode auf die Dämpfung von großem Einfluß. Je nachdem C/L größer oder kleiner als etwa 0,05 ist, wird das Verhalten der hier benutzten Lampe bei der konstanten Wellenlänge $\lambda = 158$ m ein anderes:

a) *Für C/L größer als 0,05* wächst die Dämpfung zuerst annähernd proportional C/L, dann langsamer.

b) *Für C/L kleiner als 0,05* wird das logarithmische Dekrement um so größer, je kleiner C/L ist.

Es existiert also für die Hg-Lampe eine *Minimumdämpfung*, die in unserem Falle bei $C/L =$ etwa 0,05 eintritt.

8. Für den Lampenwiderstand tritt bei der Variation von C/L und bei konstanter Periode kein Minimum auf. Er nimmt mit wachsender Kapazität zuerst schnell, dann langsamer ab

und nähert sich bei größeren Kapazitäten einem konstanten Wert.

9. Die *Luftfunkenstrecke* zeigt hinsichtlich der Dämpfung *kein Minimum* bei Veränderung von C/L und konstanter Periode. Die Widerstandskurve unterscheidet sich lediglich durch steileren Verlauf von derjenigen der Hg-Lampe.

20. Kombiniert man die Ergebnisse der Versuche bei variablem C und konstantem L mit denen bei variablem C/L und konstantem $C.L$, so zeigt sich ein *deutlicher Einfluß der Selbstinduktion des Schwingungskreises auf den Widerstand der Hg-Lampe.*

Vorliegende Arbeit ist im Physikalischen Institut der Universität Berlin auf Anregung meines hochverehrten Lehrers Prof. P. Drude†, dessen ich mich stets dankbar erinnern werde, begonnen und nach dessen Tode unter Leitung des Hrn. Prof. Rubens zu Ende geführt. Es sei mir hier gestattet, letzterem noch ganz besonders für das stetige Interesse an meiner Arbeit sowie für deren Förderung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 28. März 1908.)

9. *Über die Änderung der Dichte und spezifischen Wärme bei Platin und Nickel durch Bearbeitung und über Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme derselben;*
von Wilh. Schlett.

(Auszug aus der Marburger Inaugural-Dissertation vom 22. Juli 1907.)

I. Eigenschaften der Metalle in verschiedenem Bearbeitungszustand.

Ob die Metalle, wenn sie durch mechanische Bearbeitung in verschiedenen Dichten dargestellt werden, sich ähnlich verhalten wie die allotropen Modifikationen der Metalloide, insbesondere ob die von F. Richarz[1]) aus seiner kinetischen Theorie fester Elemente hergeleitete und von A. Wigand[2]) bestätigte Regel: „Von verschiedenen allotropen Modifikationen eines Elements hat die dichtere Form die geringere spezifische Wärme" auch auf die Metalle in verschiedenem Bearbeitungszustand anwendbar ist, sollte durch die nachfolgenden Untersuchungen ermittelt werden.

Über die Veränderlichkeit der physikalischen Eigenschaften bei Metallen liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Hervorzuheben sind besonders die schönen Arbeiten von Kahlbaum[3]), der durch Ziehen, Hämmern, Tordieren, Pressen und Ausglühen auf seine Metalle einzuwirken suchte, um den Punkt höchster Dichte festzustellen, den er dann als die jenen Elementen zukommende „wahre Dichte" setzte.

1) F. Richarz, Sitzungsber. d. Physik. Ges. Berlin 24. Febr. 1893; Wied. Ann. **48**. p. 708. 1893; **67**. p. 704. 1899; Naturw. Rundsch. **9**. p. 221 u. 237. 1894; **15**. p. 221. 1900; Limpricht-Festschrift Greifsw. 1900; Sitzungsber. d. G. z. B. d. g. N. Marb. **6**. p. 61. 1904; **7**. p. 100. 1905.

2) A. Wigand, Inaug.-Diss. Marburg 1905; Ann. d. Phys. **22**. p. 64. 1907. Abh. der Société Batave, Rotterdam. Gekrönte Preisschrift.

3) G. W. A. Kahlbaum, K. Roth u. P. Siedler, Zeitschr. für anorg. Chemie **29**. p. 198. 1902; G. W. A. Kahlbaum u. E. Sturm, Zeitschr. für anorg. Chemie **46**. 1905.

Dabei machte er die überraschende und auf den ersten Blick schwerverständliche Entdeckung, daß Metalle, nachdem sie sehr hohen Drucken ausgesetzt worden waren, zuerst einen Anstieg der Dichte zeigten, dann aber bei weiterer Steigerung des allseitigen Druckes in einer Ölpresse einen Umkehrpunkt und einen darauffolgenden Rückgang deutlich erkennen ließen. Durch nunmehr vorgenommene Erhitzung erfolgte dann wieder der Anstieg bis zum Punkt maximaler Dichte, der nach Kahlbaum der natürlichsten Anordnung der Molekeln entspricht. Zunächst werden natürlich die Gußfehler, Vakuolen, die sich beim Guß bilden können, ausgeglichen. Dann aber erfolgt eine Einwirkung von Atom zu Atom. Es kann also bei Metallen ein Zustand erreicht werden, in dem die Atome einander so nahe rücken, daß bei dem Versuch weiterer Annäherung Kräfte in Tätigkeit zu treten scheinen, die sie wieder auseinanderschleudern, so daß sie in einem größeren Abstand ihrer Schwerpunkte wieder zur Ruhe kommen.

Hand in Hand mit dieser Dichteänderung geht eine Änderung sämtlicher bisher darauf untersuchten physikalischen Eigenschaften. Elektrische Leitfähigkeit, Elastizitäts- und Torsionsmodul sind Funktionen der Dichte.

Auch die spezifische Wärme ist bereits von Regnault[1]) und Kahlbaum[2]) in den Bereich dieser Untersuchungen gezogen worden, ohne daß es gelang, ein einheitliches Verhalten festzustellen.

Nach diesen Ergebnissen gelangt man zu der Anschauung, daß die mechanischen Kräfte, die auf die Metalle einwirken, eine Änderung in der inneren Konstitution bewirken. Während der größere Teil derselben sicher in Reibungswärme umgesetzt wird, wird ein anderer Teil derselben in dem veränderten molekularen Aufbau als potentielle Energie latent. Umwandlungswärmen für verschiedene Bearbeitungszustände sind bereits bekannt bei Gold, Silber und Eisen. Bei letzterem findet H. Hort[3]), daß 10 Proz. der aufgewandten mechanischen Energie latent wird.

1) V. Regnault, Ann. chim. 73. p. 5ff. 1840.
2) G. W. A. Kahlbaum, K. Roth u. P. Siedler, l. c.
3) H. Hort, Inaug.-Diss. Berlin 1906.

Wird die mechanisch ausgeübte Kraft bis zu hohen Drucken gesteigert, so verhalten sich die Metalle wie Flüssigkeiten, d. h. sie gehen in den amorphen Zustand über, sie fließen bei gegebener Möglichkeit als Drähte aus, die amorph und biegsam sind.[1]) Durch Erhitzen ist die Rückkehr in den kristallinen Zustand möglich.

Man hat es also bei ein und demselben Metall in verschiedenen Dichten mit ähnlichen Umlagerungen zu tun, wie bei den allotropen Modifikationen der Metalloide. Es erschien daher als eine nicht aussichtslose Aufgabe, die für diese geltende Richarzsche Regel auf jene auszudehnen.

Für die Auswahl der Metalle, die diesen Untersuchungen zugrunde gelegt werden sollten, war einmal das Erfordernis großer Luftbeständigkeit maßgebend, sodann die Erfahrungen, die andere Beobachter mit denselben gemacht haben. Sie fiel auf Platin und Nickel. Beides sind luftbeständige Metalle; Platin (Handelsware der Firma Heraeus), ein äußerst homogenes Material, das seine Eigenschaften in sehr regelmäßiger Weise ändert. Von Nickel hat Kahlbaum[2]) eine ziemlich bedeutende Dichteänderung bei Bearbeitung konstatiert.

Aus einem Barren des betreffenden Metalles wurden unmittelbar nebeneinander je drei Bolzen ausgeschnitten, mit einem oberen Durchmesser von 8 mm, 40 mm hoch, nach unten zu einer Spitze abgedreht. Von diesen sechs Bolzen wurde spezifisches Gewicht und spezifische Wärme bestimmt; darauf wurde von beiden Metallen der Bolzen mit der niedrigsten Dichte zu weiterer Bearbeitung nach Hanau geschickt. Zu Drähten von 2 mm gehämmert und gewalzt, wurden sie in Marburg wieder untersucht, dann das Platin zu 0,5 mm weiter gezogen, Nickel zu 0,36 mm, wobei der Nickeldraht spröde und brüchig wurde und viele Male an den Ziehlöchern abriß: Das Ziehen wurde auf ausdrückliche Bestellung so ausgeführt, daß der Draht zwischen den einzelnen Stadien nicht ausgeglüht wurde. Es war also ein sogenanntes „kaltes Ziehen“.

---

1) G. W. A. Kahlbaum, Zeitschr. f. anorg. Ch. **46**. p. 302. 1905; W. Spring, Ber. der chem. D. Ges. **16**. p. 2725. 1882.

2) G. W. A. Kahlbaum, Zeitschr. f. anorg. Ch. **46**. p. 252. 1905.

Der Ziehprozeß besteht aus einem Längungs- und Pressungsprozeß, über dessen Einzelheiten man keine genauen Angaben machen kann.

Außerdem wurde durch Glühen auf die Dichten der übrigen Bolzen einzuwirken gesucht, was bei einem der Platinbolzen zu Resultaten führte.

II. Die Methoden.

Die Messungen der spezifischen Wärme geschahen mit dem Bunsenschen Eiskalorimeter. Bei dem Bau desselben waren alle Erfahrungen im hiesigen Institut und die in der Literatur sich findenden Angaben berücksichtigt. Eine genaue Beschreibung und die Handhabung desselben findet sich in meiner Marburger Dissertation p. 17ff. Eine besondere Sorgfalt wurde auf eine möglichst gesicherte Gangbestimmung verwendet und zu diesem Zweck eine von Dieterici[1]) empfohlene Kontaktvorrichtung an der Saugspitze angebracht, die ermöglichte, den Kontakt der Quecksilberschichten in Kapillare und Wägenäpfen beim Umwechseln derselben sofort wieder herzustellen.

Als Heizquelle diente ein elektrischer Ofen in einer Form, wie er sich in neuerer Zeit zu derartigen Zwecken genügsam bekannt gemacht hat.

Die Fallvorrichtung war so erdacht, daß in einem bestimmten Zeitmoment, der durch Temperaturablesung und Gangbestimmung gegeben war, durch einen außen am Heizofen befindlichen Knopf Federn ausgelöst werden konnten, die, an Messingarmen anfassend, die Metallbolzen im Innern des Ofens hielten und sie eben in diesem Moment losließen.

Die Temperaturablesung geschah durch geeichte, in 0,1° geteilte Thermometer mit einer Schätzungsmöglichkeit von 0,01°.

Bei den Versuchen wurden bestimmte Kriterien über ihre Zulässigkeit zu den Resultaten aufgestellt. Nur solche Versuche wurden bei den definitiven Resultaten benutzt, bei denen die möglichen Versuchsfehler den Bereich der zu erwartenden Gesamtunterschiede nicht überschritten. Dazu mußte man verlangen, daß der Gang innerhalb der kleinen Grenzen

1) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 16. p. 599ff. 1905.

vor und nach dem Versuch konstant geblieben war, daß die Temperatur während des Versuches in 15 Minuten nicht mehr als um 0,1° geschwankt hatte.

Alle spezifischen Wärmen sind hier bezogen auf die mittlere Bunsensche Kalorie c_{0-100} als Einheit, deren Quecksilberwert von Dieterici[1]) neu bestimmt ist zu 0,015491 g.

Die Resultate sind immer der Mittelwert aus 3 bis 4 Einzelbestimmungen, mit einem wahrscheinlichen Fehler des Mittelwertes von weniger als 0,25 Proz.[2])

Die Dichtebestimmungen wurden durch hydrostatische Wägungen vorgenommen. Die Dämpfung in Wasser war dabei durch besondere Vorsichtsmaßregeln herabgemindert, und der Einfluß der Kapillarkraft des Aufhängedrahtes eliminiert (vgl. Marburger Dissertation p. 28 u. 29), so daß jede aus drei Einzelversuchen bestehende Bestimmung eine größte Abweichung vom Mittel von weniger als 0,05 Proz. hatte.

III. Die Resultate und ihre Diskussion.

Nach einer großen Anzahl von Vorversuchen wurden folgende Resultate erhalten.

Tabelle I.

Substanz	Dichte	spez. Wärme	Veränderung der Dichte	Veränderung der spez. W.
Platinbolzen III	21,1296	0,03168	+ 0,2143	– 0,00025
„ I	21,3439	0,03143		
„ II	21,4802	0,03118	0,1563	– 0,00025
Nickelbolzen I	8,8487	0,1059	für die unterstrich. Stellen:	
„ II	8,8468	0,1058	= 0	= 0
„ III	8,8442	0,1057		

Bei den spezifischen Wärmen sind immer die mittleren spezifischen Wärmen c_{50-0} miteinander verglichen.

1) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 16. p. 599 u. 600. 1905.

2) p. 26 meiner Marburger Diss. Zeile 9 v. u. muß heißen 0,031888 statt 0,31888.

Die Zahlen der Tab. I lassen folgendes erkennen:

Erstens bei Platin, daß bei Proben des Metalles gleicher Provenienz, in unmittelbarer Nähe voneinander genommen, das spezifische Gewicht durchaus verschiedene Werte haben kann, daß aber auch die spezifische Wärme eine differierende Größe ist, und zwar — was bei diesen nicht mit Absicht verschieden bearbeiteten Proben gar nicht erwartet zu werden brauchte — daß für diese bereits die Richarzsche Regel erfüllt ist: die Dichten sind nach steigenden, die spezifischen Wärmen nach fallenden Werten geordnet.

Dies zwingt nun zu der Annahme, daß die anfängliche Dichteverteilung in diesem Falle bei Platin nicht, wie Kahlbaum annimmt, auf „Gußfehlern", Vakuolen, die sich beim Erstarren aus dem flüssigen Zustand bilden, beruht, sondern zum wesentlichen Teil auf Zustandsdifferenzen zurückzuführen ist, die sich durch ungleichmäßiges Erkalten bilden können; denn Vakuolen könnten keinen Einfluß auf die spezifische Wärme haben. Bekannt ist, daß auch Kupfer frei von Gußfehlern ist, und sie in Eisen durch Schmieden beseitigt werden, während bei Messing und Gußeisen solche vorkommen.

Die Nickelstücke waren ausgeglüht. Das Glühen hat ja nach Kahlbaum zur Folge, daß die Molekeln eine möglichst natürliche Anordnung ihrer Gruppen einnehmen, d. h. daß bei Metallindividuen gleicher Reinheit die Dichten sich einem gemeinsamen Wert nähern, der nach ihm einem Dichtemaximum entspricht. So zeigen denn auch die Dichten keine nennenswerten Unterschiede.

Trotz der augenfälligen gesetzmäßigen Änderung bei Platin dürfen wir dieser noch keine direkte Beweiskraft für die Richarzsche Regel zusprechen.

Wir wollen jetzt sehen, wie sich die Verhältnisse dadurch änderten, daß die Bolzen gehämmert, gewalzt, gezogen und ausgeglüht wurden.

Die in der Tab. II enthaltenen Resultate sind ausnahmslos eine Bestätigung der Richarzschen Theorie und der daraus abgeleiteten Regel, die man auch so aussprechen kann:

Die Änderungen des spezifischen Gewichtes und der spezifischen Wärme haben stets entgegengesetztes Vorzeichen bei allotroper Modifizierung eines Elementes.

Tabelle II.

Substanz	Bearbeitung	Dichte	spez. Wärme	Veränderung der Dichte	Veränderung der spez. Wärme
Platin III	gegossen	21,1296	0,08168		
	zu 2 mm gehämmert			+ 0,2133	− 0,00034
	und gewalzt	21,3429	0,08134		
	zu 0,5 mm kalt			− 0,0367	+ 0,00016
	gezogen	21,3062	0,08150		
Platin II	gegossen	21,4802	0,08118	− 0,1170	+ 0,00027
	30 Min. weiß geglüht	21,3632	0,08145		
Nickel III	ausgeglüht	8,8442	0,1057		
	zu 2 mm gehämmert		nicht		
	und gewalzt	8,8404	bestimmt*	− 0,0233	+ 0,0011
	zu 0,36 mm kalt				
	gezogen	8,8209	0,1068		

* weil keine Änderung zu erwarten.

Tab. II zeigt ferner, daß bei Nickel die spezifische Wärme stärker von der Dichte abhängig ist als für Platin. Rechnen wir die Unterschiede prozentual aus:

	spez. Wärme:		Dichte:	
Platin III:	0,08168 0,08134	− 1,1 Proz.	21,1296 21,3429	+ 1 Proz.
Platin II:	0,08118 0,08145	+ 0,8 „	21,4802 21,3632	− 0,6 „
Nickel III:	0,1057 0,1068	+ 1 „	8,8442 8,8209	− 0,27 „

Während also bei Platin die zusammengehörigen Änderungen der Dichte und spezifischen Wärme fast gleich groß sind, ist bei Nickel der Wert des Differenzenquotienten $\Delta c / \Delta D$ etwa 4 mal so groß wie bei Platin.

Da andererseits nach den bisherigen Beobachtungen auch die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bei Nickel

weit größer ist als bei Platin, so regte dieses Resultat zu einem Vergleich beider Abhängigkeiten an.

Um für diese Betrachtungen nicht auf das bei den einzelnen Beobachtern stark abweichende Zahlenmaterial angewiesen zu sein, wurde eine Neubestimmung der Abhängigkeit der spezifischen Wärme bei Platin und Nickel von der Temperatur unternommen.

Die Resultate dieser Untersuchungen lieferten folgende Gleichungen, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet:

Von Platin von 0° bis 100° für die mittlere spezifische Wärme:

$$c_m = 0{,}030595 + 0{,}0000141\,t.$$

Zwischen c_m und der wahren spezifischen Wärme c_t bei t^0 besteht:

$$\frac{1}{t}\int_0^t c_t\,dt = c_m.$$

Also:

$$\frac{d(c_m t)}{dt} = c_t = 0{,}030595 + 0{,}0000282\,t.$$

Für Nickel von 0° bis 300° lauten sie

$$c_m = 0{,}10280 + 0{,}00004704\,t$$
$$c_t = 0{,}10280 + 0{,}0000941\,t.$$

Also ist der Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme (gerade wie der Dichtekoeffizient) etwa 4 mal so groß wie für Platin. Für Platin von 0° bis 300° genügt eine lineare Gleichung nicht mehr, vielmehr stellt die in t quadratische Gleichung

$$c_t = 0{,}030456 + 0{,}00002972\,t - 0{,}0000000561\,t^2$$

angenähert die Abhängigkeit dar. Gegenüber der zuvor angegebenen linearen Gleichung ergibt die Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate auch eine kleine Änderung des konstanten Gliedes.

IV. Schlußfolgerungen und Zusammenfassung.

Wir haben nun zwei Abhängigkeiten der spezifischen Wärme gemessen:

I. die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur,

II. die Abhängigkeit derselben von der Dichte, soweit diese durch Bearbeitung geändert wird.

Andererseits besteht die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur oder des spezifischen Volumens von der Temperatur:

$$V_{t_2} = V_{t_1}(1 + 3\alpha(t_2 - t_1))$$

oder

$$\frac{1}{D_{t_2}} = \frac{1}{D_{t_1}}(1 + 3\alpha(t_2 - t_1)),$$

wenn

D_{t_1} die Dichte bei t_1^0,

D_{t_2} „ „ „ t_2^0

und 3α der kubische Ausdehnungskoeffizient ist.

Um dann die beiden Abhängigkeiten der spezifischen Wärme miteinander in Beziehung zu bringen, denke ich mir die Änderung des spezifischen Volumens, die wir vorher dauernd durch Bearbeitungsdrucke hervorgebracht haben, nun durch die thermische Ausdehnung vor sich gehend.

Es ist dann die Frage, wird in beiden Fällen die Veränderung des spezifischen Volumens etwa den gleichen Einfluß auf die spezifische Wärme haben?

Die Berechnung ergibt, daß die in dieser Weise verglichene Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur viel größer ist als die vom spezifischen Volumen durch Bearbeitung. Ließen sich diese beiden Abhängigkeiten durch dieselbe Gleichung darstellen, so wäre die spezifische Wärme ausschließlich Funktion des spezifischen Volumens; dagegen Funktion der Temperatur indirekt nur insofern, als v eine Funktion derselben ist. Da dies, wie die Berechnung ergibt, nicht der Fall ist, ist c direkt sowohl Funktion des spezifischen Volumens als auch der Temperatur.

$$c = f(v, t).$$

Ein weiterer Vergleich zwischen Platin einerseits, Nickel andererseits, läßt erkennen, daß bei Platin der Einfluß des spezifischen Volumens oder — wie wir jetzt bei einem Vergleich der beiden Elemente sagen wollen — des Atomvolumens allein in der beobachteten Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur eine untergeordnete Rolle spielt. Bei ihm, mit dem größeren Atomvolumen, ist eben die Möglichkeit

einer Einwirkung der Atome in ihren oszillatorischen Bahnen aufeinander eine geringere. Bei Nickel jedoch, mit dem kleineren Atomvolumen, ist dessen Einfluß ein merklicher.

Die größere Temperaturabhängigkeit in beiden Fällen rührt möglicherweise daher, daß bei der thermischen Ausdehnung eine gewisse Wärmemenge zur Arbeitsleistung gegen die molekularen Kohäsionskräfte verbraucht wird. Für c_v würde man vielleicht finden, daß beide Abhängigkeiten dieselben sind.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind also:

1. Die Metalle in verschiedenem Bearbeitungszustand verhalten sich wie die allotropen Modifikationen der Metalloide. Es gilt insbesondere für sie die Richarzsche Regel: Die dichtere Form hat die geringere spezifische Wärme.

2. Bei einem Vergleich der Abhängigkeit der spezifischen Wärme vom spezifischen Volumen und von der Temperatur erkennt man, daß bei Temperaturerhöhung viel eingreifendere Veränderungen in der Molekülgruppierung vor sich gehen wie bei einfacher Bearbeitung.

Die Versuche sind ausgeführt im physikalischen Institut zu Marburg unter Leitung von Hrn. Prof. F. Richarz, dem ich für seine liebenswürdige Förderung, besonders bei den theoretischen Erwägungen, zu herzlichem Dank verpflichtet bin.

(Eingegangen 1. April 1908.)

---

10. *Über die thermische Ausdehnung und die spezifische Wärme der Metalle; von E. Grüneisen.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Im folgenden möchte ich auf eine empirische Beziehung aufmerksam machen, die für experimentelle und molekulartheoretische Untersuchungen interessant ist.

Der Quotient aus dem Ausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Wärme eines Metalles ist von der Temperatur nahezu unabhängig.

Wenn auch diese Beziehung sich erst bei einer beschränkten Zahl von Metallen hat nachprüfen lassen, so sind hierunter doch gerade solche, deren Ausdehnungskoeffizienten sich in sehr verschiedenem Grade mit der Temperatur ändern. Deshalb halte ich eine allgemeinere Gültigkeit des Satzes für wahrscheinlich, obgleich ich eine theoretische Begründung nicht zu zu geben vermag.

Aus obigem Satze folgt z. B., daß *die Wärmeausdehnung nur dann durch eine quadratische Temperaturformel darstellbar ist, wenn die spezifische Wärme sich linear mit der Temperatur ändert.* Einen ähnlichen Satz hat bereits Hr. Slotte[1]) ausgesprochen, der den Zusammenhang zwischen der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme fester Körper bemerkte, ihm aber, wohl aus Mangel an geeignetem Beobachtungsmaterial, nicht seine einfache Form gab.

In der Tabelle sind für die Metalle Aluminium, Eisen, Nickel, Kupfer, Palladium, Silber, Iridium, Platin die wahren linearen Ausdehnungskoeffizienten $(\alpha = (1/l_0)(dl/dt)$, wo l_0 eine lineare Dimension bei der Temperatur 0° C. bedeutet) und die wahren spezifischen Wärmen c_p (in g-cal) in einem möglichst weiten Temperaturintervall miteinander verglichen.[2]) Die Bildung des

---

1) K. F. Slotte, S.-A. aus Öfversigt af Finska Vet.-Soc. Förhandlingar 44. 1902.

2) Bei der Aufstellung der Zahlen sind vorzugsweise die Versuche der nachbenannten Beobachter herangezogen. Im übrigen vgl. Landolt-

Quotienten α/c_p zeigt, daß die oben ausgesprochene Beziehung recht gut erfüllt ist, besonders wenn man bedenkt, daß die zugrunde liegenden Messungen an verschiedenen Metallproben gemacht und deshalb nicht ohne weiteres vergleichbar sind.

Aluminium.

t =	−173°	−100°	0°	100°	300°	438°
$\alpha \times 10^6$ =	13,6	18,2	23,0	24,9	29	29,8
c_p =	(0,127)	0,167	0,210	0,223	0,243	0,265
$\frac{\alpha}{c_p} \times 10^6$ =	(107)	109	110	112	119	112

(Schmiede-)Eisen.

t =	−37°	0°	100°	300°	500°	700°	880° −950°
$\alpha \times 10^6$ =	9,0	11,7	12,7	14,8	17,0	16	24,5
c_p =	0,086	0,107	0,116	0,142	0,19	0,32	0,218
$\frac{\alpha}{c_p} \times 10^6$ =	105	109	109	104	89	50	112

Börnsteins Tabellen, 3. Aufl. 1905 und Winkelmanns Handbuch, 2. Aufl. 3. 1906. — Für die Ausdehnung in tiefer Temperatur: H. D. Ayres, Phys. Rev. 20. p. 38. 1905; F. Henning, Ann. d. Phys. 22. p. 631. 1907; K. Scheel, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 9. p. 3. 1907; K. Scheel u. W. Heuse, ebenda p. 449; J. S. Shearer, Phys. Rev. 20. p. 52. 1905. — Für die Ausdehnung in höherer Temperatur: J. R. Benoit, Travaux et Mém. du Bur. intern. 6. p. 1. 1888; G. Charpy u. L. Grenet, Compt. rend. 134. p. 540. 1902; W. Dittenberger, Zeitschr. d. Ver. D. Ing. 46. p. 1532. 1902; L. Holborn u. A. Day, Ann. d. Phys. 4. p. 104. 1901; L. Holborn u. S. Valentiner, Ann. d. Phys. 22. p. 16. 1907. — Für die spezifischen Wärmen in tiefer Temperatur: U. Behn, Ann. d. Phys. 1. p. 257. 1900 u. Wied. Ann. 66. p. 237. 1898; W. A. Tilden, Proc. Roy. Soc. 71. p. 220. 1902; Phil. Trans. 201. p. 33. 1903. — Für die spezifischen Wärmen in höherer Temperatur: W. Bontschew, Inaug.-Diss. Zürich 1900; Beibl. 25. p. 179. 1901; W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 3. p. 393. 1900; W. N. Hartley, Electrician 39. p. 86. 1897; L. Lorenz, Wied. Ann. 13. p. 422. 1881; A. Naccari, R. Acc. di Torino 23. p. 107. 1887; Pionchon, Compt. rend. 102. p. 1122. 1886; J. W. Richards, Chem. News 65. p. 97. 1892; 68. p. 58; 69. p. 82. 1893; N. Stücker, Wiener Ber. 114. p. 657. 1905; W. A. Tilden, l. c.; J. Violle, Compt. rend. 85. p. 543. 1877; 87. p. 981. 1878; 89. p. 702. 1879.

Nickel.

$t =$	$-87°$	$0°$	$100°$	$300°$	$500°$
$\alpha \times 10^6 =$	10,1	12,5	14,0	16	16,8
$c_p =$	0,086	0,104	0,116	0,14	0,133
$\frac{\alpha}{c_p} \times 10^6 =$	117	120	121	114	126

Kupfer.

$t =$	$-87°$	$0°$	$100°$	$400°$	$600°$
$\alpha \times 10^6 =$	14,1	16,1	16,9	19,3	20,9
$c_p =$	0,081	0,091	0,094	0,108	0,115
$\frac{\alpha}{c_p} \times 10^6 =$	174	177	180	179	182

Palladium.

$t =$	$-150°$	$-100°$	$0°$	$100°$	$875°$
$\alpha \times 10^6 =$	9,2	10,1	11,5	12,2	15,5
$c_p =$	0,048	0,053	0,058	0,062	0,076
$\frac{\alpha}{c_p} \times 10^6 =$	192	191	198	197	204

Silber.

$t =$	$-167°$	$-87°$	$0°$	$100°$	$500°$	$800°$
$\alpha \times 10^6 =$	15,0	17,1	18,3	19,2	23,1	26,0
$c_p =$	(0,047)	0,052	0,056	0,058	0,066	0,076
$\frac{\alpha}{c_p} \times 10^6 =$	(319)	329	327	331	350	342

Iridium.

$t =$	$0°$	$100°$	$1200°$
$\alpha \times 10^6 =$	6,36	7,0	9,5
$c_p =$	0,031	0,033	0,046
$\frac{\alpha}{c_p} \times 10^6 =$	205	212	207

Platin.

$t =$	-150^0	-100^0	0^0	100^0	875^0
$\alpha \times 10^6 =$	7,4	7,9	8,9	9,2	11,2
$c_p =$	$0{,}027_5$	$0{,}029_5$	0,0318	0,0332	0,042
$\frac{\alpha}{c_p} \times 10^6 =$	269	268	280	277	267

Unabhängig von der Temperatur erscheint α/c_p nur beim Iridium und Platin, bei den anderen Metallen ist ein langsames Anwachsen des Quotienten mit steigender Temperatur zu bemerken, welches nur in denjenigen Temperaturintervallen unregelmäßig wird, in welchen molekulare Umwandlungen stattfinden. Das ist beim Eisen der Fall zwischen 500 und 800°, beim Nickel bei etwa 300°, und vielleicht auch beim Aluminium bei etwa 200—300°.[1] Oberhalb dieser Temperaturen nimmt der Quotient α/c_p wieder seinen normalen Wert an. Daß molekulare Umwandlungen, die mit einer Wärmetönung verbunden sind, die Konstanz von α/c_p unterbrechen müssen, ist selbstverständlich und kann kaum als Ausnahme der Regel gelten. Auffallender erscheint es, daß die magnetische und unmagnetische Modifikation sowohl beim Eisen, wie beim Nickel fast das gleiche Verhältnis zwischen α und c_p zeigt.

Es ist bisher nicht möglich, die Prüfung der Beziehung weiter auszudehnen, denn obwohl die Veränderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur noch für viele andere Metalle gemessen worden ist, fehlt es bei ihnen noch an Ausdehnungsmessungen, die genau genug wären, um die Veränderung des Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur daraus zu entnehmen.

Der Parallelismus zwischen Ausdehnungskoeffizient und spezifischer Wärme legt die Vermutung nahe, daß die Veränderlichkeit beider auf die gleichen Ursachen zurückgeführt werden muß. Ob wir dabei die spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p oder die bei konstantem Volumen c_v ins

1) Vgl. W. Dittenberger, l. c.

Auge fassen, ist praktisch gleichgültig, da ihre Differenz, wenigstens bei tiefer Temperatur, klein ist im Verhältnis zur Veränderung der Einzelwerte mit der Temperatur.

Für die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme c_v hat nun Hr. Richarz[1]) eine Ursache angegeben. Wenn infolge kleinen Atomgewichtes und kleinen Atomvolumens die Schwingungsamplitude des Atoms nicht mehr klein ist gegen den mittleren Abstand der Atome, so hängt, wie Richarz zeigt, das Verhältnis zwischen mittlerer kinetischer und mittlerer potentieller Energie des Atoms von der Größe der Amplitude, bzw. von der Temperatur ab. Wenn man also, wie üblich, die mittlere kinetische Energie der absoluten Temperatur proportional setzt, so kann das für die potentielle Energie, also auch für den gesamten Wärmeinhalt nicht mehr geschehen. Die spezifische Wärme ändert sich also mit der Temperatur. In der Tat lehrt die Erfahrung, daß diese Änderung am größten ist, wenn kleines Atomgewicht und -volumen zusammentreffen.

Wie nun aber die Veränderung des Verhältnisses zwischen mittlerer potentieller und kinetischer Energie des Atoms auf den Ausdehnungskoeffizienten einwirkt, ist eine Frage, die wohl nicht ohne sehr spezielle Annahmen zu lösen ist. Einen Ansatz hierzu hat Hr. Slotte in der oben erwähnten Abhandlung gemacht, indem er aus seinen kinetischen Vorstellungen über einatomige feste Körper eine Gleichung[2]) entwickelte, die formell sogar mit der Beziehung $\alpha / c_p =$ const. Ähnlichkeit hat. Um beide in Einklang zu bringen, muß man aber Annahmen machen, die teils zur Erfahrung, teils zu den Voraussetzungen Slottes im Widerspruch stehen. Eine befriedigende Erklärung für die Beziehung zwischen Ausdehnungskoeffizient und spezifischer Wärme vermag seine Theorie also nicht zu geben.

Man wird die Beziehung zunächst als eine rein empirische ansehen müssen, die der weiteren experimentellen Bestätigung bedarf. Sie läßt z. B. erwarten, daß die Metalle Natrium,

---

1) F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 708. 1893; 67. p. 704. 1899. Sitzungsb. d. G. z. B. d. g. N. Marburg, 10. p. 194. 1906.

2) l. c. Gleichung (18).

Kalium, Zinn, Gold, Thallium, Blei wegen ihres großen Atomvolumens bzw. Atomgewichtes sehr wenig veränderliche Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Endlich möchte ich noch bemerken, daß die Beziehung im flüssigen Aggregatzustande nicht zu gelten scheint. Für Quecksilber nimmt α mit wachsender Temperatur ein wenig zu, während c_p langsam abnimmt. Allerdings beträgt die ganze Änderung von α / c_p auf 100° nur etwa 3 Proz.

Charlottenburg, April 1908.

(Eingegangen 16. April 1908.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1908. № 7.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 26.

1. *Die Übereinstimmung der als Unterbrechungstöne bezeichneten Klangerscheinungen mit der Helmholtzschen Resonanztheorie;*

von F. A. Schulze.

Es hat lange die Ansicht bestanden und besteht wohl bei einigen Autoren noch, daß *immer*, wenn ein Ton p in der Sekunde u mal intermittiert, *im Ohre* ein *subjektiver* Unterbrechungston von der Schwingungszahl u entstände. Diese Auffassung ist zuerst verfochten worden von R. König[1]) auf Grund der Ergebnisse von Versuchen, bei welchen vor tönenden Stimmgabeln Scheiben mit Löchern rotierten. Bei diesen Versuchen war $u = 128$ v. d., p sukzessive $= c^3$, e^3, g^3, siebenter harmonischer Ton zu c, c^3, c^4, c^5. Es wird angegeben, daß bei allen diesen primären Tönen der „Unterbrechungs"- oder „Intermittenzton" $u = 128$ gut zu hören war, um so stärker, je höher p. Bei $p = c^4$ und $p = c^5$ hatte der Intermittenzton sogar „eine außerordentliche Stärke". R. König macht dabei die Bemerkung, daß es für die Entstehung des Intermittenztones nötig sei, daß p größer sei als u.

Dieselben Versuche sind von Dennert[2]) mit dem gleichen Resultat angestellt worden. Auch er hörte einen Intermittenzton, wenn eine tönende Stimmgabel sich hinter einer mit Löchern versehenen rotierenden Scheibe befand.

Versuche über Unterbrechungstöne hat auch L. Hermann[3]) angestellt, speziell mit Rücksicht auf die Prüfung seiner auf Grund von Versuchen am Phonographen gewonnenen Ansicht über das Wesen der Vokale. Es sollte danach der Charakter der Vokale bestehen in einem im Tempo des Kehltones in seiner Amplitude oszillierenden Mundton. Er kommt

1) R. König, Pogg. Ann. 157. p. 228. 1876.
2) A. Dennert, Archiv für Ohrenheilkunde 24. p. 181. 1887.
3) L. Hermann, Archiv für d. ges. Physiol. 47. p. 347. 1890.

dabei zu dem Resultat, daß „das Ohr periodische Unterbrechungen eines Tones, wenn dieselben eine genügende Frequenz haben, als besonderen, und zwar in der Stärke überwiegenden Ton wahrnimmt“. Am Schlusse dieser Arbeit heißt es: „Schließlich wäre noch zu bemerken, daß die Theorie der Tonempfindung sich mit der Tatsache abzufinden haben wird, daß jede Periodik, auch wenn sie nur in der periodischen Amplitudenschwankung einer Schwingung besteht, als Ton empfunden wird. Mit der sonst in jeder Beziehung so befriedigenden Helmholtzschen Hypothese, daß die Tonempfindung auf dem Mitschwingen von Resonatoren im Ohr, und der dadurch hervorgerufenen Erregung zugehöriger Einzelfasern des Hörnerven beruht, erscheint diese Tatsache unvereinbar . . .“

Auch H. Zwaardemaker[1]) hat das Auftreten der Intermittenztöne konstatiert. Die Unterbrechungen waren bei seinen Versuchen besonders exakt. Der Primärton wurde vor einem Mikrophon erzeugt; die Drähte des Mikrophons führten zu der Primärspule eines Induktoriums, dessen Sekundärspule zum Beobachtungstelephon führte. In diesen letzteren Kreis war noch eine die Unterbrechungen besorgende Stimmgabel von 64 v. d. eingeschaltet, so daß also $u = 64$ war. Mit den verschiedensten Primärtönen ergab sich, wie Zwaardemaker angibt, stets der Unterbrechungston $u = 64$ v. d.

R. König und Dennert haben in den zitierten Abhandlungen weiter gezeigt, daß ein Unterbrechungston auch entsteht, wenn die Lochreihe einer rotierenden Scheibe angeblasen wird, bei der in periodischen Abständen eine bestimmte Anzahl Löcher verstopft sind.

Wenn auch hier die Vorgänge anders sind als in dem Falle, daß ein primärer Ton bereits gegeben ist, so kann man es doch auch so auffassen, als ob ein gegebener primärer Ton, nämlich der durch das Anblasen der nebeneinander liegenden Löcher entstandene Ton, periodisch unterbrochen wird. Ferner wurde von beiden Autoren beobachtet, daß ein Unterbrechungston entsteht, wenn zwar alle Löcher offen

---

1) H. Zwaardemaker, Archiv für Anatomie und Physiologie. Physiolog. Abteilung. Supplementband p. 60. 1900.

gelassen werden, aber der Durchmesser der Löcher periodisch zu- und abnimmt.

Die Versuche von R. König und Dennert wurden wieder aufgenommen von K. L. Schaefer und O. Abraham.[1] Auch sie hörten in allen diesen Fällen den Unterbrechungston. Sie zeigten aber, daß in den beiden letzten Fällen der Unterbrechungston durch Resonanz verstärkt werden kann, also objektiv im Klang enthalten ist und nicht erst subjektiv im Ohr entsteht. Dagegen ist, wie sie ferner nachwiesen, der Intermittenzton, der gehört wird, wenn eine Stimmgabel hinter einer rotierenden Scheibe mit gleich großen Löchern tönt, ein Differenzton zwischen dem primären Ton der Stimmgabel und den sogenannten „Variationstönen", die in diesem Fall neben dem primären Ton objektiv im Klang vorhanden sind und gehört werden.

Als Variationstöne bezeichnet man die Töne $p - u$ und $p + u$; sie sind zuerst von Helmholtz[2]) an seiner Doppelsirene beobachtet und erklärt worden. Schwankt nämlich die Amplitude eines Tones p nach dem Gesetz $1 - \sin 2\pi u t$, so ist die resultierende Luftbewegung

$$(1 - \sin 2\pi u t) \sin 2\pi p t = \sin 2\pi p t + \tfrac{1}{2} \cos [2\pi (p + u) t] - \tfrac{1}{2} \cos [2\pi (p - u) t].$$

Diese „Variationstöne" sind also der Entstehung nach insofern mit den „Unterbrechungstönen" verwandt, als auch sie dann entstehen, wenn die Intensität des Primärtones *stetig* auf- und abschwankt, ohne daß direkte Pausen, endliche Zeiten mit der Tonintensität Null auftreten. Die *beiden* Variationstöne geben also mit dem primären Ton den Differenzton u, also einen *scheinbaren Unterbrechungston.* Es ist schon erwähnt, daß K. L. Schaefer und O. Abraham diesen Differenztoncharakter des Tones u nachgewiesen haben.

Eine solche Spaltung des primären Tones p in die beiden Töne $p - u$ und $p + u$ tritt auch ein, wenn eine Stimmgabel um ihren Stiel als Achse vor einem Resonator rotiert. Die

---

1) K. L. Schaefer u. O. Abraham, Archiv f. d. ges. Physiol. 83. p. 207; 85. p. 586; 88. p. 475. 1901.

2) H. v. Helmholtz, Lehre von den Tonempfindungen, 1. Aufl. p. 597. 1863.

Intensitätsschwankungen entstehen hierbei dadurch, daß mit der Stimmgabel auch die mit ihr verbundenen, von J. Kiessling [1]) genau studierten Interferenzflächen vor dem Resonator rotieren. Diesbezügliche Versuche sind u. a. von E. Mach [2]), Stefan [3]) und Beetz [4]) angestellt. Da hier, wie leicht zu sehen, nach jedem Durchgang der Intensität durch Null die Phase um 180° springt, also die Abhängigkeit der Amplitude von der Zeit dargestellt werden kann durch $a \sin 2\pi u t$ [5]), so resultieren hierbei nur die Töne $p - u$ und $p + u$, nicht aber p selbst. Es kann also hierbei auch nicht u als Differenzton entstehen, sondern nur $2u$.

R. König hat auf Grund seiner Versuche über Unterbrechungstöne mit besonderer Schärfe die Ansicht vertreten, daß jeder periodisch intermittierende Anstoß bei genügender Intensität und Frequenz im Ohr als Ton gehört würde. Ganz analog sollten ja auch nach R. König die Schwebungen zweier Töne bei steigender Frequenz in den Differenzton oder „Stoßton" übergehen. In der Tat sind auch die „Unterbrechungstöne" und die „Stoßtöne" oft genug als der gewichtigste Einwand gegen die Helmholtzsche Resonanztheorie ins Feld geführt worden, nach der nur eine rein sinusförmige Welle einen Ton geben kann.

Wäre die Tatsache des subjektiv im Ohr entstehenden Unterbrechungstones unter allen Umständen richtig, so müßte allerdings die Helmholtzsche Resonanztheorie, so gut sie sonst mit allen Beobachtungen stimmt, aufgegeben werden.

H. Zwaardemaker [6]) schreibt darüber: „Die Intermittenztöne werden gewöhnlich als eine unüberwindliche Schwierigkeit für die Helmholtzsche Resonanztheorie betrachtet. Ob

1) J. Kiessling, Pogg. Ann. 130. p. 177. 1867.

2) E. Mach, Wiener akad. Anzeiger 1865 Nr. 9 und 1866 Nr. 14.

3) J. Stefan, Wiener Sitzungsber., Mathem.-naturw. Kl. 53. p. 996 und 54. p. 598. 1866.

4) E. Beetz, Pogg. Ann. 128. p. 490. 1866; 130. p. 313. 1867.

5) Bei einem Primärton p, der nicht seine Phase plötzlich während des An- und Abschwellens ändert, darf der die Intensitätsschwankung ausdrückende, mit der Zeit veränderliche Amplitudenfaktor nur als stets positive (oder stets negative) Funktion der Zeit angesetzt werden, nicht aber als sinus. Es ist dies gelegentlich übersehen worden.

6) H. Zwaardemaker, l. c. p. 65.

das wirklich so ist, hängt, wie ich glaube, nicht von einem physiologischen Problem ab, sondern von einem physikalischen, d. h. jenem, ob die Intermittenztöne sekundäre objektive Töne hervorrufen können. Die Physiker haben sich hierüber noch wenig ausgesprochen.“

Bei dieser Wichtigkeit der Frage nach den Unterbrechungstönen haben K. L. Schaefer und O. Abraham[1]) später nochmals eine sehr ausgedehnte und sorgfältige Experimentaluntersuchung über Unterbrechungstöne angestellt.

Es wurden dabei, im Prinzip unter Benutzung der bereits skizzierten Anordnung von H. Zwaardemaker, unter möglichst weitgehender Variierung sowohl der Primärtöne wie der Anzahl der Tonunterbrechungen, die auftretenden Töne beobachtet.

Das Hauptresultat war, daß *keineswegs* immer ein Unterbrechungston auftritt, sondern nur unter gewissen Bedingungen, während im allgemeinen die Erscheinung wesentlich komplizierter ist. Ihre Ergebnisse fassen die Verfasser folgendermaßen zusammen:

An die Stelle des Primärtones tritt bei Einsetzen der Unterbrechungen „ein mehr oder weniger komplizierter Klang, und ein ‚Unterbrechungston‘ u ist in diesem Klange, von besonderen Umständen abgesehen, nicht hörbar.“

Im einzelnen zeigte sich, daß „die sekundären Töne“ (so werden die den Unterbrechungsklang bildenden Töne genannt) hinsichtlich der algebraischen Verhältnisse angesehen werden können als Kombinationsprodukte zweier Töne p und u nebst harmonischen Nebentönen.

Die im Unterbrechungsklang enthaltenen Töne waren p, $p-u$, $p-2u$, $p-3u \ldots p-nu, \ldots$ Diese können auch miteinander schweben. Es wurde ferner gezeigt, daß diese Töne Resonatoren erregen, *also physikalisch bedingt sind.*

Im einzelnen wurde gefunden, daß man wesentlich einen Ton u hört, wenn p gleich u oder ein ganzzahliges Vielfaches von u ist, daß dagegen der Ton p gehört wird, wenn u ein ganzzahliges Vielfaches von p ist. Bei kleinen Abweichungen vom ganzzahligen Verhältnis hört man u bzw. p schwebend.

---

1) K. L. Schaefer u. O. Abraham, Ann. d. Phys. 13. p. 996. 1904.

Es soll im folgenden gezeigt werden, daß dieses komplizierte Verhalten vollständig der Helmholtzschen Resonanztheorie entspricht, und mit der früheren Vorstellung, es entstehe im Ohr bei Tonunterbrechungen stets ein subjektiver Intermittenzton, unvereinbar ist.

Welche Erscheinungen nach der Ohm-Helmholtzschen Theorie des Hörens, wonach nur sinusförmige Vorgänge einen reinen Ton ergeben, und jede nicht sinusförmige Luftschwingung diejenigen Töne ergibt, die bei der Zerlegung des Vorganges nach der Fourierschen Reihe als seine sinusförmigen Komponenten erscheinen, auftreten müssen, wenn die Intensität eines gegebenen primären Tones von der Schwingungszahl p periodische Schwankungen von der Anzahl u in der Sekunde erleidet, ist bereits von A. Seebeck[1]) im Jahre 1844 angegeben in einer, wie es scheint, vielfach übersehenen, auch mir erst nach Fertigstellung der vorliegenden Arbeit bekannt gewordenen Abhandlung, die seiner längeren Kontroverse mit G. S. Ohm über die Theorie des Hörens angehört.

Bei Intensitätsschwankungen kann man nämlich die Amplitude A als Fouriersche Reihe ansetzen in der Form:

$$A = a_0 + a_1 \sin(2\pi u t + \delta_1) + a_2 \sin(2\pi . 2 u t + \delta_2) + \ldots$$

Die Luftbewegung ist also

$$\begin{aligned} A . \sin(2\pi p t + \varepsilon) &= a_0 \sin(2\pi p t + \varepsilon) \\ &+ a_1 \sin(2\pi p t + \varepsilon) . \sin(2\pi u t + \delta_1) \\ &+ a_2 \sin(2\pi p t + \varepsilon) \sin(2\pi . 2 u t + \delta_2) + \ldots \\ = a_0 \sin(2\pi p t + \varepsilon) &+ \frac{a_1}{2} \cos\{2\pi(p - u)t + (\varepsilon - \delta_1)\} \\ &+ \frac{a_1}{2} \cos\{2\pi(p + u)t + (\varepsilon + \delta_1)\} \\ &+ \frac{a_2}{2} \cos\{2\pi(p - 2u)t + (\varepsilon - \delta_2)\} \\ &+ \frac{a_2}{2} \cos\{2\pi(p + 2u)t + (\varepsilon + \delta_2)\} \\ &+ \ldots \end{aligned}$$

1) A. Seebeck, Pogg. Ann. 63. p. 365. 1844.

Es resultieren also ganz allgemein die objektiven Töne:

$$p, \quad p-u, \quad p-2u, \ldots$$
$$p+u, \quad p+2u, \ldots$$

Dieses Ergebnis der Ohmschen Definition des Tones sieht nun allerdings Seebeck gerade als einen Beweis *gegen* die Ohmsche Auffassung eines Tones als reiner Sinusschwingung und als Bestätigung seiner Ansicht an, wonach ein Ton entsteht durch periodische Wiederkehr irgend eines gleichen **Bewegungszustandes, der sich später namentlich auch R. König angeschlossen hat. Er schreibt: „Dies würde nach Ohms Definition das Zusammenklingen der Töne p, $p+u$, $p-u$, $p+2u$, $p-2u$, $p+3u$, $p-3u$ usw. geben, lauter Töne von wenig verschiedener Höhe, die uns statt eines reinen Schwellen und Nachlassen der Tonstärke die entsetzlichste Dissonanz geben würden."**

Das Experiment liefert nun aber in der Tat gerade die von der Ohm-Helmholtzschen Theorie geforderten Töne p, $p-u$, $p+u$, $p-2u$, $p+2u \ldots$

In dem einfachen leicht realisierbaren schon erwähnten Fall der vor einem Resonator rotierenden Stimmgabel, bei dem die Töne $p-u$ und $p+u$ auftreten, entsteht in der Tat meistens eine „entsetzliche Dissonanz".

Indessen braucht der Unterbrechungsklang eben nicht immer eine „entsetzliche Dissonanz" zu sein. Erfolgt die Amplitudenschwankung nahezu nach dem Gesetz $a(1-\cos 2\pi u t)$, so daß also nur die Töne p, $p-u$, $p+u$ entstehen, so sind diese drei Töne zwar im allgemeinen dissonant. In Spezialfällen geben sie aber vollkommene Konsonanz. Ist z. B. $p=5u$, so ist $p+u:p:p-u = 6:5:4$; es resultiert also der Durdreiklang. Ist $p=3u$, so wird $p+u:p:p-u = 4:3:2$, es entsteht Grundton, Quinte und Oktave. (In diesem Fall sind auch noch $p+2u$ und $p-2u$ dazu konsonant.) Es wurde dies auf folgende Weise geprüft. Vor eine in der Nähe des Randes mit acht rechteckigen Löchern versehene, durch einen Elektromotor in Rotation versetzte Scheibe aus Zinkblech wurde eine auf Resonanzkasten befindliche Stimmgabel so gehalten, daß die offene Endfläche des Resonanzkastens sich dicht an der Scheibe befand, zu dieser parallel, so

daß also nach Anstreichen der Stimmgabel der Resonator abwechselnd tönte und nicht tönte, je nachdem gerade die Resonatoröffnung mit einem der Ausschnitte zusammenfiel oder nicht. Die drei dann entstehenden, stets laut gehörten Töne $p+u$, p, $p-u$ waren zunächst bei geringer Rotationsgeschwindigkeit unangenehm dissonant, ergaben dann aber bei steigender Drehgeschwindigkeit bei einer ganz bestimmten Tourenzahl, die der Beziehung $p=5u$ entsprach ($p=512$), einen sehr schönen Durdreiklang.

Noch viel schlagender ist aber die Bestätigung der Ohm-Helmholtzschen Theorie durch die entsprechend der Zwaardemakerschen Anordnung angestellten Versuche von K. L. Schaefer und O. Abraham, wo wirkliche plötzliche Unterbrechungen des primären Tones eintreten, nicht wie im Fall der rotierenden Stimmgabel regelmäßige sinusförmige Amplitudenschwankungen.

Indem wir zunächst von den Tönen $p+u$, $p+2u$,... absehen, zeigt sich, daß die Töne p, $p-u$, $p-2u$... usw. eben gerade die von den Herren K. L. Schaefer und O. Abraham experimentell gefundenen Töne sind, deren objektives Vorhandensein in der Klangmasse sie nachgewiesen haben. Mit ihrer freundlichen Erlaubnis seien die Tabellen, in denen sie einen Teil ihrer Resultate zusammengefaßt haben, hier wiedergegeben:

Tabelle I.

u	p	Gehört	u	p	Gehört
150	ca. 150	u schwebend	155	ges^2 = ca. 5u	u schwebend
307	> 307	u fast rein	307	ges^3 = ca. 5u	u „
ca. 325	ca. 330	u schwebend	ca. 325	gis^3 = ca. 5u	u rasch schwebend
290	d^1 = ca. u	u „			
ca. 550	cis^2 = ca. u	u „	307	ais^3 = ca. 6u	u schwebend
290	d^2 = ca. 2u	u „	ca. 325	h^3 = ca. 6u	u „
307	616 = ca. 2u	u fast rein	307	c^4 = ca. 7u	u „
ca. 325	e^2 = ca. 2u	u schwebend	ca. 200	ca. 8u	u „
ca. 420	ca. 2u	u „	307	dis^4 = ca. 8u	u „
ca. 550	cis^3 = ca. 2u	u „	ca. 200	ca. 12u	u „
290	a^2 = ca. 3u	u „	ca. 200	ca. 20u	u mit hellem Rollen
307	ais^2 = ca. 3u	u „			
ca. 200	ca. 4u	u „	ca. 200	ca. 24u	u rollend
307	dis^3 = ca. 4u	u „			

Tabelle II.

u	p	Gehört	u	p	Gehört
ca. 332	f^0 = ca. $\frac{1}{2}u$	p schwebend	ca. 1350	a^1 = ca. $\frac{1}{3}u$	p schwebend
„ 550	cis^1 = ca. $\frac{1}{2}u$	p „	„ 325	E = ca. $\frac{1}{4}u$	p „
„ 1320	e^2 = ca. $\frac{1}{2}u$	p „	„ 332	F = ca. $\frac{1}{4}u$	p „
„ 332	B = ca. $\frac{1}{3}u$	p „	„ 550	cis^0 = ca. $\frac{1}{4}u$	s „
„ 550	fis^0 = ca. $\frac{1}{3}u$	p „	„ 1350	e^1 = ca. $\frac{1}{4}u$	p „

Tabelle III.

u	p	Gehört
405	c^1 = ca. $\frac{2}{3}u$	$c^0 = u - p$ schwebend, und zwar der Rechnung nach mit (dem Ton) $2p - u$
ca. 325	h^1 = ca. $1\frac{1}{2}u$	e^0 ⎫
420	620 = ca. $1\frac{1}{2}u$	as^0 ⎬ $= \frac{1}{2}u = p - u$ schwebend, und zwar der Rechnung nach mit (dem Ton) $2u - p$
ca. 290	a^1 = ca. $1\frac{1}{2}u$	d^0 ⎭
ca. 200	700 = ca. $3\frac{1}{2}u$	$G = p - 3u$ schwebend, und zwar der Rechnung nach mit (dem Ton) $4u - p$

Tabelle IV.

p	u	Gehört	Bemerkungen
ca. 300	150	$d^0 = u$, langsam schwebend	d^0 im Resonator kräftig verstärkt
340	155	$fis^0 = p - u$; Rollen: wohl $p - 2u = 30$	fis^0 ⎫
400	175	hohes $a^0 = p - u$	a^0 ⎬ im Resonator verstärkt
400	218	$fis^0 = p - u$; tiefer Ton: wohl $2u - p$	fis^0 ⎭
443	200	$h^0 = p - u$	h^0 im Resonator bedeutend verstärkt
443	300	d^0 (tief) $= p - u$; Schwebungen wohl von $p - u$ und $2u - p$	d^0 im Resonator sehr deutlich verstärkt

Außerdem sind noch im Text unter anderem folgende beiden speziellen Beobachtungen angegeben, die wieder in eine Tabelle zusammengefaßt seien.

p	u	Gehört
400	100	Mit dem bloßen Ohr: u als scharfer Klang Durch Resonatoren: 100, 200, 300
300	100	Mit dem bloßen Ohr: u Durch Resonatoren: 100, 200.

Das Auftreten der von der Theorie geforderten Töne $p-u$, $p-2u$, $p-3u$, $p-4u$ ist aus den Tabb. III und IV evident.

In dem besonderen Fall, daß u ganz oder nahezu ein ganzzahliges Vielfaches von p ist, für den Tab. II gilt, ist stets p rein oder schwebend gehört worden. Die von der Theorie geforderten Töne p, $p-u$, $p-2u$, $p-3u, \ldots p+u$, $p+2u \ldots$ werden hier zu p und harmonischen Obertönen von p. Z. B. entsteht für $u=2p$: p, $3p$, $5p \ldots$, also p mit seinen ungeraden Obertönen; für $u=3p$: p, $2p$, $5p$, $8p \ldots$; $4p$, $7p \ldots$; verzeichnet ist von diesen Tönen stets p als gehört. Es ist zu vermuten, daß eine weitere Analyse des Unterbrechungsklanges auch die entsprechenden Obertöne von p ergeben hätte.

Die Anzahl der Schwebungen, mit denen in dem Fall $u > p$, wenn u nur annähernd ein Multiplum von p ist, p schwebend gehört wurde, ergab sich zu derselben Anzahl, mit der zwei Stimmgabeln von den Schwingungszahlen p und u schweben. Dies ist wenigstens direkt nachgewiesen für den Fall, daß u die verstimmte Oktave von p war, $u=2p \pm x$. Man hört dann die Schwebungszahl $u-2p=x$. Dies ergibt sich ebenfalls sofort aus der Theorie. Es schwebt dann regelrecht der Ton p mit dem Ton $-(p-u)$, was also ergibt p schwebend mit der Schwebungszahl $u-2p$.

In den Fällen der Tab. I, wo p nahezu ein ganzzahliges Vielfaches von u ist, ist stets als gehört verzeichnet: u fast rein oder schwebend.

In der Tat ist, wenn $p=nu$, stets einer der theoretisch geforderten Töne $p-u$, $p-2u, \ldots$ gleich u. Der Klang besteht dann also aus u mit seinen harmonischen Obertönen. Demgemäß steht in der Tab. I u als gehört verzeichnet. Daß auch die Obertöne von u in dem Unterbrechungsklang vorhanden sind, wie es die Theorie fordert, zeigt die aus den Angaben des Textes hinzugefügte Tabelle.

In dem Falle, daß nahezu $p=nu$ ist, also $p=nu \pm x$, wurde gehört u schwebend mit einer Schwebungsanzahl von $x=p-nu$ Schwebungen. Auch dies ergiebt sich aus der Theorie, und zwar in zweifacher Weise. $p-nu=x$ ist als objektiver Ton vorhanden, ist aber, da x klein, nur in Form von Tonstößen, nicht als Ton hörbar. Diese x Tonstöße treten

zu dem ebenfalls objektiv vorhandenen Ton $p-(n-1)u$, der nahezu $=u$ ist, nämlich $=u\pm x$. Diese Überlagerung erweckt den Eindruck, als ob der Ton $u\pm x$ im Tempo $x=p-nu$ schwebe.

Es kommen aber neben diesen $\pm(p-nu)=x$ Tonstößen auch noch x richtige Schwebungen des Tones u im Tempo $x=p-nu$ vor. Denn der Ton u ist als Differenzton aller der Tonpaare $p+nu$ und $p+(n+1)u$, bzw. $p-nu$ und $p-(n-1)u$ gegeben und nach den Versuchen von K. L. Schaefer[1]) objektiv in der Telephonmembran enthalten. Dieser Ton u gibt dann mit dem Ton $p-(n-1)u$ Schwebungen der Anzahl $p-nu=x$.

Ist z. B. $p=903$, $u=300$, so schwebt $u=300$ mit $p-(3-1)u=303$. Gehört wird also $u=300$ mit 3 Schwebungen. Oder $u=300$, $p=1499=5u-1$ $(n=5)$. Es schwebt $u=300$ mit $p-(n-1)u=1499-1200=299$. Man hört u schwebend mit $1=-(p-nu)=x$ Schwebungen.

Daß man u mit harmonischen Obertönen hört, wenn p ein ganzzahliges Vielfaches von u ist, und p mit harmonischen Obertönen, wenn u ein ganzzahliges Vielfaches von p ist, ist übrigens ohne weiteres aus der Theorie der Fourierschen Reihen ersichlich. Im ersteren Fall ist die Zeit vom Anfang einer Unterbrechung bis zur nächsten die Periode des ganzen Vorganges, so daß nur die Töne u, $2u$, $3u$ ... möglich sind. Analog resultieren im zweiten Fall die Töne p, $2p$, $3p$ ...

In dem allgemeinen Ansatz sind auch die oben besprochenen Variationstöne $p-u$ und $p+u$ enthalten; der dort angegebene einfachste Fall, den Helmholtz angenommen hat, ist gegeben durch $a_0=1$, $a_1=-1$, $b_1=0$, $a_2=a_3=\ldots=0$.

Daher würde man die anderen auch im Unterbrechungsklang auftretenden Töne $p\mp 2u$, $p\mp 3u$, ..., die von den Herren K. L. Schaefer und O. Abraham zuerst experimentell entdeckt sind, in Analogie zu der Bezeichnung: Kombinationstöne höherer Ordnung, zweckmäßigerweise „*Variationstöne höherer Ordnung*" nennen. Es würde diese Bezeichnung offenbar viel richtiger sein, als der Name Unterbrechungstöne, da sie nicht bloß bei richtigen Unterbrechungen, sondern ganz allgemein bei beliebigen Variationen der Tonintensität entstehen.

---

1) K. L. Schaefer, Ann. d. Phys. 17. p. 579. 1905.

K. L. Schaefer und O. Abraham haben bemerkt, daß u als *subjektiver* Kombinationston der Tonpaare $p+u$ und p bzw. p und $p-u$ im Ohr entsteht, wenn die drei Töne $p+u$, p, $p-u$ bei vor Gabeln rotierenden Löcherscheiben auftreten. Im allgemeinen Fall können ebenfalls alle möglichen subjektiven Kombinationstöne der „Variationstöne höherer Ordnung“ miteinander entstehen, also die Töne u, $2u$, $3u \ldots 2p+u$, $2p+2u \ldots$ In dieser Weise kann allerdings ein Unterbrechungston u auch da im Ohr vernommen werden als *subjektiver* Kombinationston, wo er nicht als objektiver Ton vorhanden ist.

Töne der Schwingungszahl $p+u$, $p+2u$, ... usw. sind in den Tabellen der zitierten Abhandlung nicht angegeben. Auf meine Anfrage, ob vielleicht derartige Töne zur Beobachtung gekommen sind, sandte mir Hr. Prof. K. L. Schaefer freundlichst einen Teil des glücklicherweise noch vorhandenen Beobachtungsprotokolles, in dem nun tatsächlich einige solche Töne $p+nu$ als gehört verzeichnet sind. Mit freundlicher Erlaubnis der Herren K. L. Schaefer und O. Abraham seien diese in der folgenden Tabelle mitgeteilt.

u	p	Gehört
155	ca. 1650	$h_2 = p+2u$ und $cis^4 = p+4u$
ca. 307	$E =$ ca. 83	E stark schwebend $e^0 = 1$ $g^1 = 390 \cong 390 = p+u$ $h^1 = 495 \cong 2\times 83 + 307 = 473 = 2p+u$
ca. 330	$h^1 = 495$	$gis^2 = p+u$

Diese hierdurch gegebene Bestätigung der Theorie ist um so wertvoller, als nach gütiger Mitteilung diese Beobachtungen nur nebenbei gemacht und notiert sind, ohne daß nach diesen Tönen besonders gesucht war; hauptsächlich geachtet war auf die Töne $p-u$, $p-2u \ldots$

Sowohl in der zitierten Abhandlung wie in obiger Tabelle sind einige Töne angegeben, die von der Theorie direkt nicht geliefert werden, nämlich die Töne $2p-u$, $2p+u$. Nun sind aber, da meist Stimmgabeln benutzt waren, die Töne $2p$ neben p stets objektiv vorhanden gewesen.

Ferner machte mich Hr. Prof. Schaefer freundlichst darauf aufmerksam, daß nach von ihm gemachten Versuchen[1]) zu *reinen* Grundtönen vor dem Mikrophon (rein gemacht durch Auslöschung der Oktave mittels Interferenz) *im* Telephon die Oktave hinzutritt. Es sind also die Töne $2p+u$, $2p-u$ durchaus kein Widerspruch gegen die Theorie.

Die Intensitäten der Töne p, $p-u$ usw. lassen sich natürlich nur angeben, wenn die Art der Intermittenz oder der Variation der Intensität des Primärtones p bekannt ist. Dies ist der Fall bei den Versuchen von K. L. Schaefer und O. Abraham, wo die Intermittenz durch federnde Quecksilberunterbrecher oder ein Unterbrechungsrad geschah. Es hatte hierbei also die Tonintensität ihren vollen Wert, solange der Kontakt vorhanden war, um dann plötzlich den Wert Null anzunehmen und zu behalten, während der Strom offen war. Es sei β derjenige Bruchteil der gesamten Unterbrechungsperiode T, während deren der Kontakt geschlossen war, also der Ton zum Ohr gelangte. Die Intensität ist dann in ihrer Abhängigkeit von der Zeit gegeben durch den Ausdruck:

$$J = \beta + \frac{2}{\pi}\sin\pi\beta\cos 2\pi u t + \frac{2}{2\pi}\sin 2\pi\beta\cos 2.2\pi u t + \ldots,\ ^{2})$$

der Anfangspunkt der Zeit ist dabei in die Mitte eines Tondurchganges gelegt, also ist die Luftbewegung:

$$\begin{aligned} J.\cos(2\pi p t + \delta) = \beta.\cos(2\pi p t + \delta) + \frac{1}{\pi} & \Big\{\frac{1}{1}\sin 1.\pi\beta\cos[2\pi t(p-u)+\delta] \\ & + \frac{1}{1}\sin 1.\pi\beta\cos[2\pi t(p+u)+\delta] \\ & + \frac{1}{2}\sin 2.\pi\beta\cos[2\pi t(p-2u)+\delta] \\ & + \frac{1}{2}\sin 2.\pi\beta\cos[2\pi t(p+2u)+\delta] \\ & + \ldots \Big\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \beta\cos[2\pi p t+\delta] + \beta_1\cos[2\pi t(p-u)+\delta] \\ &+ \beta_1\cos[2\pi t(p+u)+\delta] + \beta_2\cos[2\pi t(p-2u)+\delta] + \ldots \end{aligned}$$

1) K. L. Schaefer, Ann. d. Phys. 17. p. 579. 1905.

2) Vgl. die analoge Rechnung bei M. Cantor, Ann. d. Phys. 24. p. 439. 1907.

Hieraus ist folgendes zu erkennen: Die Intensität des Tones p ist um so größer, je größer die Zeit eines Tondurchganges im Verhältnis zur Dauer der Pause wird. Die Töne $p - u$ und $p + u$ nehmen an Intensität zunächst zu, wenn man die Dauer des Tondurchganges von Null aus wachsen läßt, erreichten dann eine Maximalintensität, wenn die Dauer des Tondurchganges die Hälfte der ganzen Unterbrechungsperiode ist, um dann wieder in gleicher Weise abzunehmen, wenn die Dauer des Tondurchganges von da bis zur vollen Unterbrechungsperiode zunimmt.

Der Ton $p - n u$ hat n solcher Maxima.

Allgemein gilt die Beziehung $\beta^2 > \beta_1^2 > \beta_2^2$.

Die Klangfarbe des Unterbrechungsklanges hängt also sehr ab von dem Verhältnis der Dauer des Tondurchganges zur ganzen Unterbrechungsperiode.

Es besteht nun für die Intensität aller Töne außer p, wie leicht ersichtlich, die Eigentümlichkeit, daß sie ungeändert bleibt, wenn man β durch $1 - \beta$ ersetzt, d. h. die Intensitäten sind dieselben, wenn man die Zeitdauer von Pause und Tondurchgang miteinander vertauscht. Eine Prüfung dieser Beziehung wäre in der Weise möglich, daß man einen Bürstenkontakt auf rotierendem Rade bei der Herstellung der Unterbrechungen benutzt, so wie K. L. Schaefer und O. Abraham ihn für sehr schnelle Unterbrechungen angewandt haben. Die Fläche des rotierenden Rades sei nun sehr breit gegenüber der Breite der Kontaktbürste und auf ihr die metallischen kontaktgebenden und die isolierenden Unterbrechungsstücke als Dreiecke angeordnet in der nachstehenden Weise.

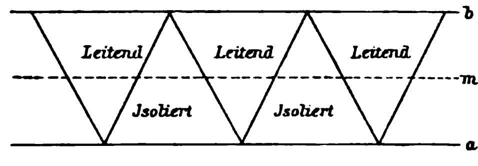


Fig. 1.

Vernichtet man nun durch Interferenz den Ton p und bringt die Kontaktbürste allmählich von einem Rand a des Kontaktrades nach dem anderen Rand b, so muß die Klang-

farbe immer dieselbe sein für je zwei Stellen der Bürste, die von der Mittellinie m gleichweit entfernt sind.

Auch die eingangs (p. 217) erwähnten Versuche von R. König, bei denen der Unterbrechungston $u = 128$ gehört wurde, wenn irgend einer der harmonischen Obertöne von 128 als Primärton genommen wurde, sind mit der Ohm-Helmholtzschen Theorie im Einklang, indem die entstehenden Töne dann eben u und seine harmonischen Töne sind.

Als eine weitere Bestätigung der Ohm-Helmholtzschen Resonanztheorie kann wohl auch folgendes angesehen werden. H. Zwaardemaker (l. c. p. 64) fand bei seinen oben zitierten Versuchen an Unterbrechungstönen, daß bei d^3 als Primärton p und einer Unterbrechungszahl $u = 64$ „der Intermittenzton merkwürdigerweise Vokalcharakter, und zwar den Charakter eines auf sehr tiefen Sprechton gesprochenen „*A*" hatte. Nach den Versuchen von H. v. Helmholtz[1]) wird der Vokal *A* gehört, wenn gleichzeitig erklingen:

sehr kräftig:	$d^3 = 1160$ und $c^3 = 1035$,
kräftig:	$b^2 = 922$, $a^2 = 870$, $f^2 = 691$, $d^2 = 581$,
schwach:	$b_1 = 461$, $f_1 = 345$, $b_0 = 230$, $B = 115$.

Die von der Theorie geforderten Töne p und $p - nu$ sind hier 1160, 1097, 1033, 969, 905, 841, 777, 713, 649, 585, 521, 427, 393, 265, 201, 173, 73, und zwar ist dies auch ungefähr die Reihenfolge der Intensitäten.

Von diesen Tönen stimmen 1160 und 1033 mit den von Helmholtz angegebenen überein. Die übrigen Töne stimmen weniger gut, aber es wird wohl auf deren genaue Tonhöhe weniger ankommen, und ferner können hier schon kleine Unterschiede in der Stimmung der Töne p und u große Unterschiede in den Schwingungszahlen der tieferen Töne bedingen.

Es besteht noch folgende Schwierigkeit, auf die mich Hr. Prof. Richarz freundlichst aufmerksam machte. Die Intensitäten der Töne $p, p - u, p - 2u \ldots$ nehmen im allgemeinen in dieser Reihenfolge ab. Nun haben K. L. Schaefer und O. Abraham (l. c. Tab. I) gefunden, daß immer u gehört wird,

1) H. v. Helmholtz, Lehre von den Tonempfindungen, 4. Aufl., p. 200.

wenn p irgend ein ganzzahliges Vielfaches von u ist. In diesem Falle ist ja auch immer einer der Töne $p - nu$ numerisch gleich u. Mit Resonatoren waren auch, wie aus mitgeteilten Beispielen hervorgeht, die anderen von der Theorie geforderten Töne nachzuweisen. Auffallend ist nur die überwiegende Stärke, mit der der Ton u gehört wurde, auch wenn p ein sehr hohes ganzzahliges Vielfaches von u war.

Hierbei lassen sich vielleicht folgende Gründe anführen. Einmal waren, wie mir Hr. Prof. Schaefer mitteilte, hohe Primärtöne an und für sich in dem zu jenen Versuchen benutzten Mikrophon schwach. Ferner ist besonders darauf hinzuweisen, daß der Ton u mehrfach im Ohr bzw. in der Telephonmembran als Differenzton gebildet werden kann, nämlich als $[p - nu] - [p - (n \pm 1)u]$ und als $[p + nu] - [p + (n \pm 1)u]$. Schließlich wird im allgemeinen der Zutritt harmonischer Obertöne zu einem nicht zu schwachen Grundton diesem nur eine vollere Klangfarbe geben, ohne daß sie selbst fürs Ohr besonders als einzelne Töne hervortreten. So gilt folgende Erfahrungstatsache[1]: „In einem ruhenden Zusammenklang scheint das Ganze die Höhe des tiefsten Tones zu haben, auch wenn dieser nicht zugleich der stärkste ist". Es wird dies namentlich von einem Grundton gelten, zu dem die harmonischen Obertöne treten (Stumpf bespricht besonders Grundton und Oktave), um die es sich ja gerade im vorliegenden Fall handelt. Einige orientierende Versuche hierüber an Stimmgabeln ergaben sowohl für Hrn. Prof. Richarz als für mich folgendes: Beim Zusammenklang von Grundton und Oktave sind zunächst bei ungefähr gleicher Intensität beider Gabeln beide Töne gleich gut zu hören, ohne daß man angeben könnte, welche Höhe dem Klang hauptsächlich zuzuschreiben ist. Beim Verklingen der Gabeln tritt dann ein ziemlich gut angebbarer Zeitpunkt ein, bei dem der höhere Ton für die Empfindung verschwindet und der tiefe übrig bleibt. Läßt man nun diesen plötzlich aufhören, so hört man sofort wieder noch sehr deutlich die andere Stimmgabel; es ist als ob der Ton plötzlich in die Oktave umspringt. Es rührt dies jedenfalls von der größeren Dämpfung der höheren Gabel her.

---

1) C. Stumpf, Tonpsychologie 2. p. 384. Leipzig 1890.

Besonders hervorgehoben sei schließlich noch, daß diejenigen „Unterbrechungstöne", die bei rotierenden Lochscheiben oder Zahnrädern beobachtet werden, wenn in periodischer Weise einige von den Löchern verstopft oder Zahnlücken ausgefüllt sind, nichts für die Ansicht beweisen, es entstehe subjektiv im Ohr bei Unterbrechungen eines gegebenen Tones in periodischer Weise der entsprechende „Unterbrechungston". Es ist ja dabei vermöge der getroffenen Anordnung die dem Ton u zukommende Zeit einer Schwingung die längste Periode des ganzen Schwingungsvorganges; es muß also nach der Ohm-Helmholtzschen Theorie des Hörens und der Klanganalyse durch Fouriersche Reihe in dem gehörten Klang der Ton u mit seinen harmonischen Obertönen enthalten sein. Sind z. B. 60 Löcher auf dem ganzen Scheibenumfang und werden immer nach 6 offen gelassenen Löchern 6 darauf folgende verstopft, so bilden diese $6 + 6 = 12$ Löcher die Grundperiode, die sich immer wiederholt. Der entstehende Klang gibt also den Ton $\frac{60}{12} = 5$ mit seinen harmonischen Obertönen, die objektiv in der Klangmasse vorhanden sind. Zu diesen gehört auch der Ton 60, der auch intermittierend von den 6 offenen Löchern erzeugt wird. Der Ton 5 kann offenbar dann nicht als Unterbrechungston bezeichnet werden. Es ist auch ohne weiteres klar, daß die offenen und verstopften Löcher nicht immer nebeneinander zu liegen brauchen. Wenn nur immer z. B. nach je 12 von den 60 Löchern sich die Anordnung periodisch wiederholt, so muß stets der Ton 5 entstehen. Die Anordnung könnte also z. B. folgendermaßen sein:

○ ○ ○ ○ ○ ○ ● ● ○ ○ ● ●
○ ○ ○ ○ ○ ○ ● ● ● ● ● ●
○ ○ ○ ○ ○ ○ ● ○ ● ● ○ ●
○ ○ ○ ○ ○ ○ ● ○ ● ○ ○ ●
○ ○ ○ ○ ○ ○ ● ○ ○ ● ○ ●

Fig. 2.

Daß in der Tat bei allen diesen Anordnungen die Töne 60 und 5 objektiv im Klang enthalten und durch Resonatoren nachweisbar sind, also 5 nicht als subjektiver Unterbrechungs-

ton zu bezeichnen ist, ist von K. L. Schaefer und O. Abraham[1]) experimentell nachgewiesen, aus deren Abhandlung auch das vorstehende Lochungsschema entnommen ist.

Für mannigfache Auskünfte möchte ich auch an dieser Stelle Hrn. Prof. K. L. Schaefer meinen besten Dank aussprechen.

Marburg a. L., Physikal. Insitut der Universität.

1) K. L. Schaefer u. O. Abraham, Pflügers Archiv f. d. ges. Physiologie 85. p. 536. 1901.

(Eingegangen 7. April 1908.)

2. *Weitere Untersuchungen über die Frage nach einer mechanischen Erklärung der elektrischen Erscheinungen unter der Annahme eines kontinuierlichen Weltäthers;*
von Hans Witte.

§ 1. Einleitung.

In einer unlängst erschienenen Schrift[1]) habe ich versucht, die Frage nach einer mechanischen Erklärung der elektrischen Erscheinungen mittels einer neuen und neue Ergebnisse verheißenden Methode zu behandeln.

Der Grund, dieses Problem wieder einmal anzugreifen, nachdem schon eine große Anzahl von Fachgenossen sich mit ihm beschäftigt hatte, ohne daß doch nach den großen Hertzschen Entdeckungen praktische Ergebnisse solcher Untersuchungen merkbar geworden wären, war zunächst eben der, von dem jene Physiker ausgegangen sind. Neben der rastlosen induktiven Erforschung neuer Tatsachen hat die Physik von jeher das Bestreben gehabt, die vielen verschiedenen Gebiete der physikalischen Erscheinungen, wie sie zunächst die Natur den menschlichen Sinnen darbietet — Mechanik, Akustik, Optik, Elektrizität usw. usw. — durch ein möglichst einheitliches Begriffssystem zu beschreiben. Dieses Bestreben ist in der Tat bis zu einem ganz bemerkenswerten Grade von Erfolg begleitet gewesen. Ausgehend von einem weitverzweigten und ziemlich zusammenhanglos erscheinenden *Pluralismus* ist die Physik Schritt für Schritt zu immer neuen Vereinfachungen gelangt, welche die Vorausberechnung der bekannten Er-

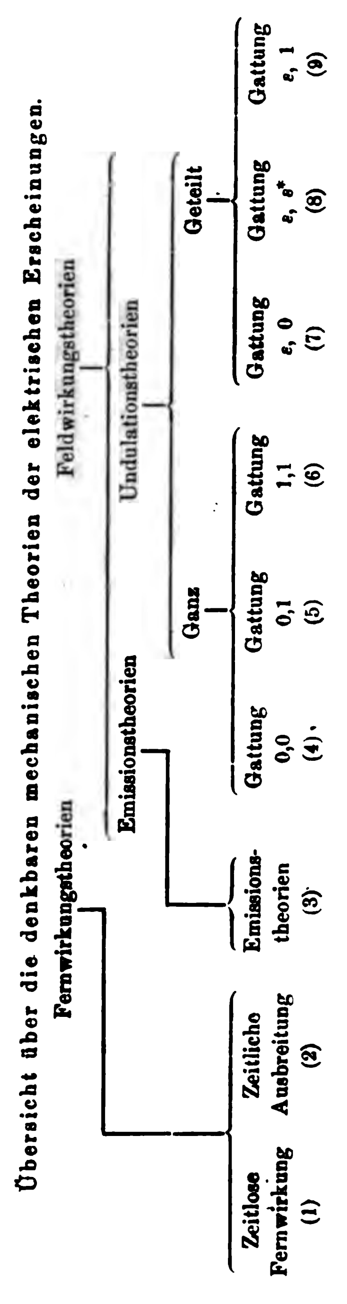
1) H. Witte, Über den gegenwärtigen Stand der Frage nach einer mechanischen Erklärung der elektrischen Erscheinungen. Berlin, Verlag von E. Ebering. 1906. — Unter demselben Titel: Vortrag, gehalten in der physikalischen Abteilung der 78. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Stuttgart, Verh. d. D. Physik. Ges. 8. p. 497—510. 1906; Physik. Zeitschr. 7. p. 779—785. 1906.

[illegible] wer-
[illegible] ge-
[illegible] als
[illegible] Elektro-
[illegible] hat ge-
[illegible] Physik
[illegible] die Ge-
[illegible] daß: So
[illegible] bis zu
[illegible] Mechanik-
[illegible] ist nun.
[illegible] Versuch sein
[illegible] durchzuführen.
[illegible] Ver-
[illegible] und
[illegible] mecha-
[illegible] Maße zu
[illegible] von den
[illegible]
[illegible] wenn sie die
[illegible]
[illegible]
[illegible] der Elektro-
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible] den bis-
[illegible] Plan [illegible]
[illegible] unmöglich. [illegible]
[illegible] und nur [illegible]
[illegible] von mechanischen Theorien
[illegible] sind. Der
[illegible] der Nachweis [illegible]
[illegible] der [illegible]
[illegible] Diese Erkenntnis und dieser Nach-
[illegible] den gegenwärtigen Stand der Frage, wie ihn
[illegible] Untersuchung voraussetzt. Sie müssen daher
[illegible] wiedergegeben werden.

§ 2. Gegenwärtiger Stand der Frage.

Neun Gattungen von mechanischen Theorien der elektrischen Erscheinungen sind es, die sich überhaupt als denkbar erweisen.[1]) Sie werden durch die unterste Zeile des nebenstehenden Schemas dargestellt. Der stammbaumartige obere Teil des Schemas zeigt, wie die neun Gattungen systematisch deduziert worden sind. Die deduktive Herleitung geht aus von den mathematisch formulierten Grundgesetzen der Mechanik und Elektrodynamik: Bewegungsgleichung (oder Prinzip von Hamilton), Kontinuitätsgleichung, kinematische Deutbarkeit der Energiegleichung einerseits, Grundgleichungen der Maxwell-Lorentzschen Theorie andererseits mit ausdrücklicher Ausnahme der Voraussetzungen oder Folgerungen über die Drucke im reinen Äther. Die Deduktion ist eindeutig, die Einteilung erschöpfend.

Der Herleitung nach stehen, wie man sieht, zunächst die Gattungen (1) und (2) als Fernwirkungstheorien den sieben Gattungen (3) bis (9), den Feldwirkungstheorien, gegenüber; die letzteren sind wieder geschieden in Emissions- und Undulationstheorien. Für die folgende Weiterführung der früheren Untersuchung empfiehlt es sich,



Übersicht über die denkbaren mechanischen Theorien der elektrischen Erscheinungen.

1) l. c. p. 16f.

anders zusammenzufassen. Offenbar kann man auch die ersten drei Gattungen, (1) bis (3), zusammennehmen, so daß die Gattungen (4) bis (9) für sich übrig bleiben. Dann haben diese sechs letzten Gattungen miteinander das gemeinsam, daß sie sämtlich die Existenz des „Weltäthers“ voraussetzen[1]), also eines überall verbreiteten Mediums, das bei Anwesenheit von ponderabler Materie zu einem bestimmten Anteil und in Räumen, die keine ponderable Materie enthalten, ausschließlich Träger der elektrischen Energie W_e und der magnetischen Energie W_m sein soll. Diese Undulations- oder Äthertheorien zerfallen wieder in zwei Hauptgruppen, die durch die Worte „Ganz“ und „Geteilt“ gekennzeichnet sind. Die Worte bedeuten:

„Ganz“: Jede der beiden elektromagnetischen Energien W_e und W_m ist entweder ganz oder gar nicht kinetisch.

„Geteilt“: Mindestens eine der beiden elektromagnetischen Energien fällt in einen kinetischen und in einen nicht kinetischen Teil auseinander.

In den Gattungen (4) bis (9) ist dann eben diese Scheidung noch weiter geführt. Die Zahlen 0, ε, 1, wobei $\varepsilon \neq 0$ und $\neq 1$ ist, geben an, wieviel von jeder der beiden elektromagnetischen Energien mit der kinetischen Energie der verborgenen Bewegung identifiziert wird; und die sechs Gattungen (4) bis (9) entsprechen den $3 \cdot (3 + 1)/2 = 6$ möglichen Kombinationen der Zahlen 0, ε, 1, wobei die Kombinationen (a, b) und (b, a) in je eine Gattung zusammengefaßt sind. In der achten Gattung ist, um Mißverständnissen vorzubeugen, für das zweite Symbol ε^* statt ε geschrieben worden.

Die neun Gattungen, wie sie die unterste Zeile des Schemas vorführt, umfassen also, systematisch geordnet, sämtliche irgendwie denkbaren mechanischen Theorien der elektrischen Erscheinungen, die mit den oben angeführten Grundgesetzen der Mechanik und der Elektrodynamik vereinbar sind.

Jede Gattung enthält für sich eine große Zahl von Theorien, die sogar jeweils als unendlich groß betrachtet werden muß, solange keine weitere Einschränkung nachgewiesen wird. Man bekommt demnach neunmal eine einfach unendliche Mannigfaltigkeit von denkbaren Theorien. Die Aufgabe ist jeweils

1) Vgl. l. c. p. 20.

gelöst, wenn es gelingt, überall den Bereich der unendlich vielen Möglichkeiten auf endliche Kreise zusammenzuziehen, zweitens alle einzelnen dann noch denkbaren Theorien, eventuell in Untergruppen systematisch geordnet, wirklich zu formulieren und schließlich die Durchführbarkeit jeder einzelnen Theorie bzw. jeder Untergruppe zu prüfen. Obwohl wegen der unendlich großen Anzahl von Theorien, die jede Gattung zunächst umfaßt, diese Aufgabe sehr schwierig erscheint, ist es doch im Verlaufe der Untersuchung möglich gewesen, eine beträchtliche Anzahl von Gattungen auszuscheiden, so daß der Bereich der noch übrig bleibenden Möglichkeiten wesentlich enger begrenzt wird.

Zunächst wurde nachgewiesen, daß die drei ersten Gattungen, (1) bis (3), ganz ausfallen.[1] *Die Annahme des „Weltäthers" ist also für jeden Versuch einer mechanischen Erklärung der elektrischen Erscheinungen unumgänglich.* Alle weiteren Unternehmungen, die Elektrizität mechanisch zu begründen, werden zugleich Lösungsversuche der Aufgabe, die physikalischen Eigenschaften des Weltäthers festzustellen.

Nunmehr handelt es sich nur noch um die Undulations- oder Äthertheorien, Gattung (4) bis (9). Voraussetzungen über die physikalischen Eigenschaften des Weltäthers sind dabei gar nicht gemacht, außer natürlich den oben angeführten, die die Grundlage der Mechanik bilden. Es hat sich indessen als vorteilhaft herausgestellt, eine *Teilung der Aufgabe* durchzuführen. Bekanntlich ist die allgemein verbreitete Annahme, daß der reine Weltäther außerhalb der ponderablen Materie im Gegensatze zu dieser ponderablen Materie streng die Eigenschaften eines *Kontinuums* habe, also nicht wieder in diskrete Teilchen (Ätheratome) oder gar in Ätheratome und einen „Interäther" zerfalle.[2] In der Tat empfiehlt es sich wegen

---

1) l. c. p. 31 ff.

2) Es wird kaum nötig sein, darauf hinzuweisen, daß bei dieser Begriffsbestimmung des „reinen Äthers" mit der ponderablen Materie zugleich alle Elektronen ausgeschlossen gedacht werden. Ein überall kontinuierlicher reiner Äther ist also ein Weltäther, der außerhalb der ponderablen Materie und der Elektronen kontinuierlich ist, ein überall diskontinuierlicher reiner Äther ein Weltäther, der überall in diskrete Teilchen zerfällt außerhalb der ponderablen Materie und abgesehen von den Elektronen.

der größeren Wahrscheinlichkeit auf physikalischer und wegen der größeren Einfachheit auf mathematischer Seite, zunächst diese Voraussetzung zu machen und in jeder der Gattungen (4) bis (9) zu sehen, wie weit man mit ihr kommt, die Annahme eines in diskrete Teilchen zerfallenden reinen Äthers aber auf später zu verschieben.

Unter dieser Voraussetzung hat sich dann ergeben: *Fünf von den sechs letzten Gattungen, (4) bis (9), sind bei der Annahme eines kontinuierlichen reinen Äthers mit den Grundgesetzen der Mechanik und den Grundtatsachen der Elektrodynamik unverträglich.*[1]) *Es bleibt allein die Möglichkeit, daß die Gattung (7) mechanische Theorien der elektrischen Erscheinungen mit kontinuierlichem reinen Äther liefere.*

An dieser Stelle mußte damals eine Lücke gelassen werden. Sie auszufüllen, ist der Zweck der folgenden Untersuchung.

§ 3. Grundlagen der letzten übriggebliebenen Gattung (7).

In gewohnter Weise mögen bezeichnen:

- $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke,
- $\mathfrak{H}$ die magnetische Feldstärke,
- φ das skalare Potential der elektrischen Feldstärke,
- $\mathfrak{A}$ das Vektorpotential der magnetischen Feldstärke,

dazu:

- c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Störungen in einem von ponderabler Materie freien Raume (im „reinen Äther"),
- t die Zeit,

schließlich:

- k die Dichtigkeit des reinen Äthers,
- $\mathfrak{q}$ die Verschiebung aus der Ruhelage,
- $\mathfrak{u}/2$ die Verdrehung,
- $\dot{\mathfrak{q}} = d\mathfrak{q}/dt = \partial\mathfrak{q}/\partial t + \dot{\mathfrak{q}}\,.\,\mathrm{grad}\,\mathfrak{q}$ die Geschwindigkeit eines Volumelementes $d\tau = dx\,.\,dy\,.\,dz$ des reinen Äthers.

Für die folgende Untersuchung genügt es, die Vorgänge im reinen Äther zu betrachten. Dort lauten die elektro-

---

1) l. c. p. 219ff.; über die Gattung (4), die sofort aus der Maxwell-Lorentzschen Theorie hinausführt, vgl. auch G. Mie, Physik. Zeitschr. 7. p. 785f.

magnetischen Gleichungen, die mechanisch erklärt werden sollen:

$$(1) \qquad \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = \operatorname{curl} \mathfrak{H},$$

$$(2) \qquad -\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = \operatorname{curl} \mathfrak{E}.$$

Über die Art dieser mechanischen Erklärung sagt das Symbol (s, 0) der Gattung (7) nur aus: eine der beiden elektromagnetischen Energien W_e und W_m soll zum Teil (s, wobei $s \neq 0$ und $\neq 1$ ist) kinetisch sein, die andere gar nicht (0). Nun sind aber bezüglich der Gattung (7) die folgenden fünf Tatsachen I bis V bereits in der früheren Untersuchung[1]) bewiesen worden:

I. Die zum Teil kinetische Energie kann nur die elektrische Energie

$$W_e = \frac{1}{8\pi} \cdot \mathfrak{E}^2$$

sein, nicht die magnetische Energie

$$W_m = \frac{1}{8\pi} \cdot \mathfrak{H}^2.$$

(Die Ausdrücke für die Energie werden hier wie unten überall auf die Volumeinheit bezogen.)

II. Als mögliche Scheidung der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ in einen kinetischen und einen potentiellen Teil bleibt nur diejenige übrig, die durch die Gleichung gegegeben wird

$$(3) \qquad \mathfrak{E} = -\sqrt{4\pi k} \,.\, (\dot{\mathfrak{q}} + \operatorname{grad} \Psi),$$

wobei die Funktion Ψ dem skalaren Potential φ der elektrischen Feldstärke proportional (vgl. unten die Gleichungen (8)), dem mechanischen Sinne nach aber unbestimmt ist.

III. Die der Beziehung (3) entsprechende Beziehung der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$ zu den mechanischen Größen lautet

$$(4) \qquad \mathfrak{H} = \frac{h}{k} \cdot \sqrt{4\pi k} \,.\, \operatorname{curl} \mathfrak{q},$$

indem die Konstante h für $c^2 . k$ eingeführt wird.

IV. Alle Veränderungen müssen sehr klein sein, damit die Größe

$$\tfrac{1}{2} \,.\, \operatorname{curl} \mathfrak{q}$$

1) l. c. p. 186ff.

als Drehung $\mathfrak{u}/2$ und die magnetische Energie W_m als potentielle Energie aufgespeichert durch die Verdrehung $\mathfrak{u}/2$ aufgefaßt werden kann. Unter dieser Voraussetzung darf für jeden Skalar und jeden Vektor die substantielle zeitliche Differentiation (d/dt) mit der lokalen $(\partial/\partial t)$ vertauscht werden, was im folgenden stets geschehen soll.

V. Die Kombination von (3) und (4) mit (1) und (2) ergibt als mechanische Gleichungen, die den beiden elektrischen Grundgleichungen (1) und (2) entsprechen sollen,

$$k \cdot \frac{\partial \dot{\mathfrak{q}}}{\partial t} = -h \,.\, \mathrm{curl}\, \mathfrak{u} - k \,.\, \mathrm{grad}\, \frac{\partial \Psi}{d t}\,, \tag{5}$$

$$\frac{\partial \mathfrak{u}}{\partial t} = \mathrm{curl}\, \dot{\mathfrak{q}}\,. \tag{6}$$

Zieht man (5) und (6) in eine Gleichung zusammen, so erhält man die Bewegungsgleichung des reinen Äthers für die siebente Gattung:

$$k \cdot \frac{\partial \dot{\mathfrak{q}}}{\partial t} = -h \,.\, \mathrm{curl}\, \mathrm{curl}\, \mathfrak{q} - k \,.\, \mathrm{grad}\, \frac{\partial \Psi}{\partial t}\,. \tag{7}$$

Dazu mögen sogleich noch angemerkt werden die leicht ableitbaren elektrischen und mechanischen Beziehungen für die Potentiale $\mathfrak{A}$ und φ:

$$\left\{\begin{array}{ll} \mathfrak{H} = \mathrm{curl}\, \mathfrak{A}, & \mathfrak{A} = \frac{h}{k} \cdot \sqrt{4 \pi k} \,.\, \mathfrak{q}, \\ \mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} - \mathrm{grad}\, \varphi, & \varphi = \sqrt{4 \pi k} \,.\, \Psi. \end{array}\right. \tag{8}$$

Die Grundgleichung, auf welcher sich alles übrige aufbauen muß, ist die Bewegungsgleichung (7) des Äthers. Sie stellt die Beschleunigung dar als abhängig von dem Curl der Verdrehung und von dem Gradienten der Änderungsgeschwindigkeit einer Funktion Ψ, deren mechanischer Sinn nicht bekannt ist. In der Unbestimmtheit dieser Funktion Ψ kommt die einfach unendliche Mannigfaltigkeit denkbarer Theorien in der siebenten Gattung zum Ausdruck. —

Hiermit bricht die frühere Untersuchung ab. Die neue Untersuchung hat die Frage zu beantworten: *Ist es möglich, systematisch vorzugehen, eine erschöpfende Einteilung in Unter-*

gruppen aufzustellen und die Kreise allmählich immer enger und enger zu ziehen, so daß schließlich eine endliche Anzahl von Theorien bleibt, die man mathematisch formulieren (Funktion Ψ) und deren Durchführbarkeit man prüfen kann?

§ 4. Ein Beispiel.

Zur vorläufigen Orientierung auf dem unbekannten Gebiete mag ein einfaches Beispiel skizziert werden. Bei Äthertheorien der übrigen Gattungen, die sich allerdings als undurchführbar erwiesen haben, findet sich häufig die Annahme, der Äther sei inkompressibel,

$$\operatorname{div} \dot{\mathfrak{q}} = 0. \tag{9}$$

Es liegt nahe, diese Annahme auch hier zu versuchen. Sie wird gewährleistet, wenn der Teil von $\mathfrak{E}$, der nach Gleichung (3) der Geschwindigkeit $\dot{\mathfrak{q}}$ proportional ist, überall die Divergenz Null ergibt. Dieser Teil von $\mathfrak{E}$ möge hinfort mit $\mathfrak{E}_{(\mathfrak{A})}$ bezeichnet werden, indem auf seine Proportionalität mit der Änderungsgeschwindigkeit $\partial \mathfrak{A} / \partial t$ des magnetischen Vektorpotentiales $\mathfrak{A}$ hingewiesen wird, die nach (8) für die Proportionalität mit $\dot{\mathfrak{q}}$ eingesetzt werden kann,

$$\mathfrak{E}_{(\mathfrak{A})} = -\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} = -\sqrt{4 \pi k} \, . \, \dot{\mathfrak{q}} \, .$$

Der andere, zum skalaren Potentiale φ bzw. Ψ gehörende Teil von $\mathfrak{E}$ soll den Namen $\mathfrak{E}_{(\Psi)}$ erhalten

$$\mathfrak{E}_{(\Psi)} = -\operatorname{grad} \varphi = -\sqrt{4 \pi k} \, . \operatorname{grad} \Psi .$$

Bei dieser Bezeichnungsweise lauten die Bedingungen für die beiden Teile von $\mathfrak{E}$ im ganzen Raume:

$$\left\{ \begin{aligned} \operatorname{div} \mathfrak{E}_{(\mathfrak{A})} &= 0, \\ \operatorname{div} \mathfrak{E}_{(\Psi)} = \operatorname{div} \mathfrak{E} &= 4 \pi \, . \, B, \end{aligned} \right. \tag{10}$$

wobei die Größe B die Ladung in der Volumeinheit[1] mißt. Nun betrachte man ein geradlinig mit der konstanten Geschwindigkeit v längs der z-Achse eines rechtsdrehenden Koordinatensystems (x, y, z) bewegtes punktförmiges Elektron. Ein zweites, dem ruhenden paralleles Koordinatensystem, dessen

Ursprung im Elektron liegen möge, werde durch Striche gekennzeichnet (x', y', z'). Die Abmessung senkrecht zur z-Achse soll im ganzen Raume ϱ' bzw. ϱ genannt werden, so daß also

$$\varrho = \varrho' = \sqrt{x'^2 + y'^2}$$

ist; der Radiusvektor des betrachteten Raumpunktes sei

$$r' = \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2} = \sqrt{\varrho'^2 + z'^2},$$

der Polarwinkel Θ'. Für die Vektoren empfiehlt sich, da der Vorgang um die z-Achse herum symmetrisch sein muß, die Zerlegung nach z, ϱ und nach der auf beiden senkrecht stehenden Richtung χ, die positiv entsprechend einer positiven Umkreisung der z-Achse gerechnet werden soll (Axialkomponente); der Index r bezeichne die Komponente in der Richtung des Leitstrahles r' in relativen Koordinaten. Zur Zeichnungsebene kann die Ebene gemacht werden, die den Aufpunkt P und die z-Achse enthält (vgl. Fig. 1), da die elektrischen Kraftlinien jeweils ganz in jeder derartigen Ebene liegen. Die Maxwell-Lorentzsche Theorie ergibt dann allgemein[1]) für die elektrische Feldstärke den Wert

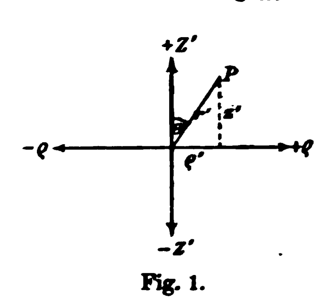


Fig. 1.

$$(11) \qquad \mathfrak{E}' = \mathfrak{E}_r' = \frac{B \cdot \sin \Theta'}{r'^2} \cdot \frac{1 - \frac{v^2}{c^2}}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2} \sin^2 \Theta'\right)^{3/2}}.$$

Sollen nun die beiden Teile $\mathfrak{E}_{(\mathfrak{A})}$ und $\mathfrak{E}_{(\Psi)}$ von $\mathfrak{E}$ den Bedingungen (10) genügen, so ergibt sich die Scheidung

$$\mathfrak{E}'_{(\mathfrak{A})} = \mathfrak{E}'_{(\mathfrak{A})r} = \frac{B}{r'^2} \cdot \left\{ -1 + \frac{1 - \frac{v^2}{c^2}}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2} \sin^2 \Theta'\right)^{3/2}} \right\},$$

$$\mathfrak{E}'_{(\Psi)} = \mathfrak{E}'_{(\Psi)r} = \frac{B}{r'^2}.$$

---

1) O. Heaviside, Electrical papers 2. p. 508. 1892.

Beim Übergange zur Ätherbewegung werde $B = -A$ gesetzt, damit die Vorzeichen erhalten bleiben. Alsdann ergibt die Gleichung

$$\mathfrak{E}_{(\mathfrak{A})} = -\sqrt{4\pi k}\,.\,\dot{\mathfrak{q}}$$

für die Komponenten der Geschwindigkeit $\dot{\mathfrak{q}}$ die Werte:

$$\dot{\mathfrak{q}}'_x = 0,$$

$$\dot{\mathfrak{q}}'_\varrho = \frac{1}{\sqrt{4\pi k}}\cdot\frac{A}{r'^2}\cdot\left\{-1+\frac{1-\frac{v^2}{c^2}}{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\sin^2\Theta'\right)^{3/2}}\right\}\cdot\sin\Theta',$$

$$\dot{\mathfrak{q}}'_z = \frac{1}{\sqrt{4\pi k}}\cdot\frac{A}{r'^2}\cdot\left\{-1+\frac{1-\frac{v^2}{c^2}}{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\sin^2\Theta'\right)^{3/2}}\right\}\cdot\cos\Theta' - v.$$

Daraus folgt als Differentialgleichung der relativen Bahnkurven, die stationär durchströmt werden und ganz in der (ϱ', z')-Ebene liegen:

$$\frac{dz'}{d\varrho'} = \frac{z'}{\varrho'} - \frac{v\sqrt{4\pi k}}{A}\cdot\frac{r'^2}{\sin\Theta'.\left\{-1+\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)\cdot\left(1-\frac{v^2}{c^2}\sin^2\Theta'\right)^{-3/2}\right\}}$$

oder

$$\frac{v\sqrt{4\pi k}}{A}\cdot\varrho'\cdot d\varrho'$$
$$= \left\{-1+\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)\cdot\left(1-\frac{v^2}{c^2}\sin^2\Theta'\right)^{-3/2}\right\}.\sin\Theta'.d\Theta'.$$

Das Integral lautet

$$\varrho'^2 = \frac{2A}{v\sqrt{4\pi k}}\cdot\left\{\cos\Theta'.\left[1-\left(1-\frac{v^2}{c^2}\sin^2\Theta'\right)^{-1/2}\right]+C\right\},$$

wobei C die willkürliche Konstante ist. Die Diskussion ergibt für die Stromlinien die Figur 2.

Im Anfangspunkte des relativen Koordinatensystems treten natürlich unendlich große Geschwindigkeiten auf, so daß die Inkompressibilität gewahrt bleibt.

Auf diesen Bewegungsvorgang läßt sich nun der folgende Satz[1]) über Drehungen in einem stationär bewegten Kontinuum anwenden (vgl. Fig. 3):

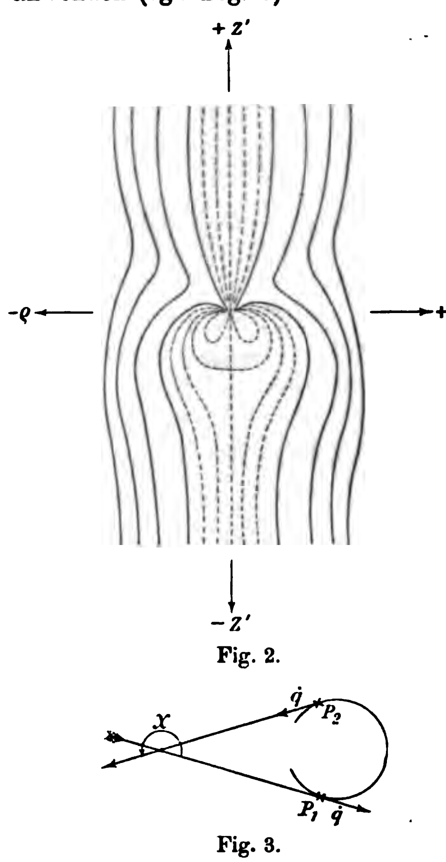


Fig. 2.

Fig. 3.

„Bezeichnet man auf einer bestimmten Stromlinie mit χ den Winkel, den die Geschwindigkeitsvektoren $\dot{\mathfrak{q}}$ an zwei Stellen P_1 und P_2 miteinander bilden, so ist die Drehung zwischen P_1 und P_2 höchstens $\chi + \pi$, mindestens $\chi - \pi$."

Demzufolge treten in dem betrachteten Beispiele zum wenigsten auf den inneren Stromlinien *endliche Drehungen* auf. Sobald aber endliche Drehungen stattfinden, kann nach bekannten kinematischen Sätzen die Drehung nicht mehr proportional dem Curl der Verschiebung $\mathfrak{q}$ sein, der Vektor curl $\mathfrak{q}$ hat keinen mechanischen Sinn mehr; dasselbe gilt dann nach Gleichung (4) für die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$, diese Theorie ist also undurchführbar.

§ 5. **Versuch einer Überschau.**

Bewiesen ist damit, *daß der Äther nicht inkompressibel sein kann.* Die Zahl der unendlich vielen denkbaren Theorien ist allerdings dadurch noch nicht merklich verringert. Indessen

1) H. Witte, l. c. p. 99—101.

gibt die soeben aufgestellte Annahme über die Divergenz des Vektors $\mathfrak{E}_{(\mathfrak{A})}$ einen Fingerzeig, was für einen Weg man einschlagen kann, um wenigstens erst einmal mechanisch einfach vorstellbare Theorien der Gattung (7) formulieren zu können. Solcher einfachen Möglichkeiten findet man leicht die folgenden vier:

a) Die vorhin vorausgesetzte Inkompressibilität war eine Bedingung für den Vektor $\mathfrak{E}_{(\mathfrak{A})}$ oder auch für den Vektor $\mathfrak{A}$. Solche Bedingungen, die meist in einer Beziehung zwischen $\mathfrak{A}$ und φ bestehen werden, kann man noch weiter aufstellen, z. B.

$$\text{div}\,\mathfrak{A} = -\frac{1}{c}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial t}. \tag{12}$$

Dies ist die Hilfsgleichung (2) der Lorentzschen Theorie[1], die dort den Zweck hat, den Potentialen $\mathfrak{A}$ und φ ihre wechselseitige mathematische Unbestimmtheit zu nehmen. Hier dient sie dazu, die Funktion φ oder Ψ mechanisch zu bestimmen, da der Vektor $\mathfrak{A}$ hier die feste mechanische Bedeutung der Verschiebung $\mathfrak{q}$ hat.

b) Erwägt man, daß $(k/2).(\text{grad}\,\Psi)^2$ die potentielle elektrische Energie im statischen Teile des elektrischen Feldes und Ψ das elektrostatische Potential ist, so liegt es nahe, einfache Zustandsfunktionen zu suchen, die für Ψ und für $(\text{grad}\,\Psi)^2$ mechanisch verständliche Werte geben, z. B.

$$\Psi = \frac{C}{k}\cdot\text{div}\,\mathfrak{q},$$

$$\frac{k}{2}\cdot(\text{grad}\,\Psi)^2 = \frac{C^2}{2k}\cdot(\text{grad div}\,\mathfrak{q})^2,$$

wo C eine Konstante ist und $\text{div}\,\mathfrak{q}$ die Volumdilatation darstellt.

c) Zu der Grundgleichung (7) der siebenten Gattung

$$k\cdot\frac{\partial\dot{\mathfrak{q}}}{\partial t} = -h\,.\,\text{curl curl}\,\mathfrak{q} - k\cdot\text{grad}\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{7}$$

gehört die auf die Volumeinheit bezogene Energiegleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\tfrac{1}{2}k\,.\,\dot{\mathfrak{q}}^2 + \tfrac{1}{2}h\,.\,(\text{curl}\,\mathfrak{q})^2\right) = h\,.\,\text{div}\,[\dot{\mathfrak{q}},\,\text{curl}\,\mathfrak{q}] - k\,.\,\dot{\mathfrak{q}}\,.\,\text{grad}\frac{\partial\Psi}{\partial t}. \tag{13}$$

Links steht die Änderungsgeschwindigkeit der kinetischen Energie und der (magnetischen) Drehungsenergie des Äthers, rechts zunächst die zu $\mathfrak{H}$ gehörende Energieströmung und dann

1) Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften usw., V, D, Art. 14, H. A. Lorentz, Elektronentheorie p. 157.

ein Glied mit der ihrem mechanischen Sinne nach unbekannten Funktion Ψ. Demnach kann man erstens versuchen, dieses letzte Glied so, wie es da steht, als Zunahme einer weiteren potentiellen Energieform des Äthers zu deuten, oder aber auch bei diesem Gliede erst eine Energieströmung auszuscheiden und dann den Rest weiter zu behandeln. Dazu braucht man die Umformung

$$(14) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}\{\frac{1}{2} k \cdot \dot{\mathfrak{q}}^2 + \frac{1}{2} h \cdot (\operatorname{curl} \mathfrak{q})^2\} - k \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial t} \cdot \operatorname{div} \dot{\mathfrak{q}} \\ \qquad = \operatorname{div} \left\{ h \cdot [\dot{\mathfrak{q}}, \operatorname{curl} \mathfrak{q}] - k \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial t} \cdot \dot{\mathfrak{q}} \right\}. \end{cases}$$

Hier würde es sich darum handeln, das Glied:

$$(15) \qquad - k \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial t} \cdot \operatorname{div} \dot{\mathfrak{q}}$$

als Zunahme einer neuen potentiellen Energieform zu deuten, wobei sich dann sogleich die Frage erhebt, ob diese und die unter b) erhobene Forderung miteinander verträglich sind. Geleistet wird die verlangte mechanische Deutung des Gliedes durch die Annahme

$$(16) \qquad \Psi = - \frac{G}{k} \int_{-\infty}^{t} dt \cdot \operatorname{div} \mathfrak{q},$$

welche ergibt:

$$(17) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}\{\frac{1}{2} k \cdot \dot{\mathfrak{q}}^2 + \frac{1}{2} h \cdot (\operatorname{curl} \mathfrak{q})^2 + \frac{1}{2} G \cdot (\operatorname{div} \mathfrak{q})^2\} \\ \qquad = \operatorname{div} \{h \cdot [\dot{\mathfrak{q}}, \operatorname{curl} \mathfrak{q}] + G \cdot \dot{\mathfrak{q}} \cdot \operatorname{div} \mathfrak{q}\}, \end{cases}$$

eine Energiegleichung, die bei den immer vorausgesetzten sehr kleinen Veränderungen einen einfachen mechanischen Sinn aufzuweisen scheint.

d) Von anderweitigen einschränkenden Voraussetzungen, die zum Auffinden von einfachen Theorien führen können, sei noch eine der Mechanik entnommene angeführt. Unter der Voraussetzung, daß die Drehungen keinen Beitrag zur potentiellen Energie liefern, muß die Bewegungsgleichung eines jeden beliebigen Kontinuums, das unendlich kleine Deformationen erleidet, bekanntlich[1]) die Form haben:

$$(18) \qquad k \cdot \frac{\partial \dot{\mathfrak{q}}}{\partial t} = K \cdot \{\Delta \mathfrak{q} + (1 + 2\Theta) \cdot \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{q}\}.$$

1) G. Kirchhoff, Vorlesungen über mathem. Physik: Mechanik, Leipzig 1876. 11. u. 27. Vorlesung.

K und Θ sind die Kirchhoffschen Elastizitätskonstanten, Δ der Laplacesche Operator. In diese Gleichung läßt sich die Drehung $(1/2).\operatorname{curl}\mathfrak{q}$ nachträglich wieder hineinbringen, obwohl sie zur potentiellen Energie nach Voraussetzung keinen Beitrag liefert.[1]) Das geschieht mittels der Beziehung

$$\Delta = -\operatorname{curl}\operatorname{curl} + \operatorname{grad}\operatorname{div},$$

welche Gleichung (18) überführt in

$$(19)\qquad k.\frac{\partial \dot{\mathfrak{q}}}{\partial t} = -K.\operatorname{curl}\operatorname{curl}\mathfrak{q} + 2K.(1+\Theta).\operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{q}\,.$$

Schreibt man hierzu die Grundgleichung (7) der siebenten Gattung

$$(7)\qquad k.\frac{\partial \dot{\mathfrak{q}}}{\partial t} = -h.\operatorname{curl}\operatorname{curl}\mathfrak{q} - k.\operatorname{grad}\frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

so folgt, daß unter der obigen einschränkenden Voraussetzung für Ψ die Bedingungsgleichung gilt:

$$(20)\qquad \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{2K.(1+\Theta)}{k}.\operatorname{div}\mathfrak{q},$$

während die Konstante h mit dem Kirchhoffschen K identisch wird.

§ 6. Plan der neuen Untersuchung.

Wie man sieht, leistet diese Methode das nicht, worauf es für den erfolgreichen Fortgang der Untersuchung ankommt. Allerdings ist sie geeignet, wenigstens Theorien auffinden zu helfen, die zur Gattung (7) gehören; jedoch ist sie auch in dieser Beziehung nicht so fruchtbar, wie man auf den ersten Blick denken sollte. Sieht man genauer hin, so stellt sich heraus, daß die unter a), c) und d) hergeleiteten Theorien miteinander identisch sind. Man mag sagen, daß die Annahme

$$\Psi = -\frac{G}{k}\int\limits_{-\infty}^{t} dt.\operatorname{div}\mathfrak{q}$$

dadurch an Wahrscheinlichkeit gewinne, aber für die eigentliche Aufgabe, die Gattung (7) erschöpfend zu behandeln, hilft das nicht viel. Und so leisten die vier Untergruppen a) bis d) das, was gesucht wird, eine erschöpfende Einteilung und Be-

1) H. Witte, l. c. p. 122.

grenzung aller denkbaren Theorien, die der einzig übrig gebliebenen Gattung (7) angehören, ganz und gar nicht. —

Faßt man nunmehr dieses Ziel unmittelbar ins Auge, so liegt am nächsten die Frage, ob denn die im § 3 unter I—V vermerkten Grundvoraussetzungen der Gattung (7) schon allesamt vollständig benutzt sind, oder ob sich nicht dort noch eine Tatsache findet, die vielleicht zur Bestimmung der unbekannten Funktion Ψ beitragen kann. Die einzige Tatsache, die bisher nur teilweise Verwendung gefunden hat, ist die unter IV angegebene, daß die ganzen Veränderungen sehr klein sein müssen, weil sich sonst die mechanische Deutung der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$ als Drehung nicht durchführen läßt. Sie hat nämlich bisher lediglich als Grundlage für die Vertauschung gedient, die zwischen substantiellen und lokalen Änderungsgeschwindigkeiten vorgenommen wurde.

Nun kann man, gemäß den Ausführungen unter d) im vorigen Paragraphen, für ein *solches* unendlich wenig deformiertes Kontinuum, von dem man voraussetzt, daß die Drehungen nicht in die potentielle Energie eingehen, oder, was dasselbe ist, daß die potentielle Energie nur abhängt von den sechs sogenannten Deformationsgrößen

$$\text{(21)} \quad \left\{ \begin{array}{ll} x_x = \dfrac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial x}, & y_z = z_y = \dfrac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial y} + \dfrac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial z}, \\ y_y = \dfrac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial y}, & z_x = x_z = \dfrac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial z} + \dfrac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial x}, \\ z_z = \dfrac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial z}, & x_y = y_x = \dfrac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial x} + \dfrac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial y}, \end{array} \right.$$

mit anderen Worten: für jedes Kontinuum, das die Eigenschaften eines gewöhnlichen ponderablen festen elastischen Körpers hat, die allgemeinste Bewegungsgleichung ableiten, woran ja bereits *unter jener Voraussetzung* am Ende von § 5 ein Schluß auf die mechanische Bedeutung der unbekannten Funktion Ψ geknüpft werden durfte. Vermöchte man sich nun von jener beschränkenden Voraussetzung frei zu machen und die allgemeinste Bewegungsgleichung für *jedes* unendlich wenig deformierte Kontinuum aufzustellen, so würde es voraussichtlich möglich sein, durch Vergleichen der gewonnenen allgemeinsten Bewegungsgleichung mit der Grundgleichung (7)

der siebenten Gattung irgend einen *allgemeinen* Schluß auf die Funktion Ψ zu folgern, vielleicht gar sofort den Bereich der denkbaren Theorien auf einige wenige endliche Kreise zusammenzuziehen.

Bei einem ganz beliebigen sehr wenig deformierten Kontinuum hängt nun nach bekannten kinematischen Sätzen die potentielle Energie nicht nur ab von den Verbindungen (21) der neun Größen

$$(22)\quad \begin{cases} \frac{\partial q_x}{\partial x}, & \frac{\partial q_x}{\partial y}, & \frac{\partial q_x}{\partial z}, \\ \frac{\partial q_y}{\partial x}, & \frac{\partial q_y}{\partial y}, & \frac{\partial q_y}{\partial z}, \\ \frac{\partial q_z}{\partial x}, & \frac{\partial q_z}{\partial y}, & \frac{\partial q_z}{\partial z}, \end{cases}$$

sondern von diesen neun Größen selbst. Bisher hat man nur noch nicht vermocht, die potentielle Energie f für diesen allgemeineren Fall der *beliebigen* unendlich wenig deformierten Medien oder, wie man sagen kann, der „*allgemeinen elastischen Medien*" in geschlossener Form darzustellen, man hat auch kein Interesse daran gehabt, weil man eben bei den gewöhnlichen elastischen ponderablen Körpern mit der Abhängigkeit von den Größen (21) auskam. Dies ist also die Erweiterung auf den Fall der allgemeinen elastischen Medien, um die es sich jetzt handelt. Das Ziel ist, die Bewegungsgleichung (18) der ponderablen elastischen Körper mit den Kirchhoffschen Konstanten K und Θ durch Zusatzglieder auf die Bewegungsgleichung der allgemeinen elastischen Medien zu erweitern. Gelingt es, der neuen Gleichung etwa die Form zu geben:

$$(23)\quad \begin{cases} k \cdot \frac{\partial \dot{q}}{\partial t} = K . \{\Delta q + (1 + 2\,\Theta) . \operatorname{grad} \operatorname{div} q\} \\ \qquad + C_1 . \Omega_1 \left(\frac{\partial q_x}{\partial x}, \frac{\partial q_x}{\partial y}, \frac{\partial q_x}{\partial z}, \frac{\partial q_y}{\partial x}, \frac{\partial q_y}{\partial y}, \frac{\partial q_y}{\partial z}, \right. \\ \qquad\qquad \left. \frac{\partial q_z}{\partial x}, \frac{\partial q_z}{\partial y}, \frac{\partial q_z}{\partial z} \right) \\ \qquad + C_2 . \Omega_2 \left(\frac{\partial q_x}{\partial x}, \frac{\partial q_x}{\partial y}, \dots\dots\dots \right) \\ \qquad + \dots\dots\dots\dots\dots \\ \qquad + C_n . \Omega_n \left(\frac{\partial q_x}{\partial x}, \frac{\partial q_y}{\partial y}, \dots\dots\dots \right), \end{cases}$$

wo die C_1 bis C_n Konstanten und die Ω Funktionen der neun Ausdrücke (22) sind, so muß die Identifikation mit der Grundgleichung (7), nach der sich in der siebenten Gattung der Äther bewegen soll:

$$(7) \qquad k \cdot \frac{\partial \dot{q}}{\partial t} = - h . \operatorname{curl} \operatorname{curl} q - k . \operatorname{grad} \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

eine endliche Anzahl von möglichen Werten für die unbekannte Funktion Ψ und damit eine endliche Anzahl von denkbaren Theorien liefern, die dann die letzten Möglichkeiten von mechanischen Erklärungsversuchen der elektrischen Erscheinungen mit einem nicht wieder in Ätheratome zerfallenden reinen Äther darstellen.

§ 7. Das allgemeine elastische Medium.

Wenn man in gewohnter Weise mit X_x, Y_y, Z_z die inneren Normaldrucke, mit X_y, X_z, Y_x, Y_z, Z_x, Z_y die inneren Schubspannungen bezeichnet, so lautet bekanntlich[1]) die allgemeinste Bewegungsgleichung eines Kontinuums, das endliche Deformationen erleidet, bei Abwesenheit äußerer Massen- oder Fernkräfte in den Komponenten:

$$(24) \qquad \left\{ \begin{aligned} k \cdot \frac{d^2 q_x}{d t^2} &= - \frac{\partial X_x}{\partial x} - \frac{\partial X_y}{\partial y} - \frac{\partial X_z}{\partial z}, \\ k \cdot \frac{d^2 q_y}{d t^2} &= - \frac{\partial Y_x}{\partial x} - \frac{\partial Y_y}{\partial y} - \frac{\partial Y_z}{\partial z}, \\ k \cdot \frac{d^2 q_z}{d t^2} &= - \frac{\partial Z_x}{\partial x} - \frac{\partial Z_y}{\partial y} - \frac{\partial Z_z}{\partial z}. \end{aligned} \right.$$

Diese allgemeinsten Gleichungen sollen nun unter der Voraussetzung weiter behandelt werden, daß alle Deformationen sehr klein sind. Bildet man durch Multiplikation mit $d q_x$, $d q_y$, $d q_z$ in bekannter Weise die Energiegleichung, so bekommt diese die Form

$$\int d\tau . d(\tfrac{1}{2} k . \dot{q}^2) = - \int d\tau \cdot \left\{ \begin{aligned} & d q_x \cdot \left(\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \right) \\ + & d q_y \cdot \left(\frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z} \right) \\ + & d q_z \cdot \left(\frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z} \right) \end{aligned} \right\}$$

1) G. Kirchhoff, l. c. 11. Vorlesung, Gleichung (8).

oder (25):

$$\int d\tau . (dT) - \int d\tau . \left\{ \begin{array}{l} X_x \frac{\partial}{\partial x} \mathfrak{q}_x + X_y \frac{\partial}{\partial y} \mathfrak{q}_x + X_z \frac{\partial}{\partial z} \mathfrak{q}_x \\ + Y_x \frac{\partial}{\partial x} \mathfrak{q}_y + Y_y \frac{\partial}{\partial y} \mathfrak{q}_y + Y_z \frac{\partial}{\partial z} \mathfrak{q}_y \\ + Z_x \frac{\partial}{\partial x} \mathfrak{q}_z + Z_y \frac{\partial}{\partial y} \mathfrak{q}_z + Z_z \frac{\partial}{\partial z} \mathfrak{q}_z \end{array} \right\} = \int d\sigma . A,$$

wobei

$$(25_1) \qquad T = \tfrac{1}{2} k . \dot{\mathfrak{q}}^2$$

die kinetische Energie in der Volumeinheit und

$$(25_2) \qquad A = X_n . d\mathfrak{q}_x + Y_n . d\mathfrak{q}_y + Z_n . d\mathfrak{q}_z$$

die Arbeit der äußeren Flächenkräfte oder die in der Zeit dt durch die Fläche $d\sigma$ mit der inneren Normale n in der Richtung $+n$ strömende Energie angibt, berechnet für die Flächeneinheit. Soll nun überhaupt eine potentielle Energie f existieren, so muß die Energiegleichung die Gestalt haben

$$(26) \qquad \int d\tau . (dT) + \int d\tau . (df) = \int d\sigma . A,$$

woraus sich als Bedingungsgleichung für die potentielle Energie f pro Volumeinheit ergibt:

$$(27) \qquad -df = \left\{ \begin{array}{l} X_x \frac{\partial}{\partial x} d\mathfrak{q}_x + X_y \frac{\partial}{\partial y} d\mathfrak{q}_x + X_z \frac{\partial}{\partial z} d\mathfrak{q}_x \\ + Y_x \frac{\partial}{\partial x} d\mathfrak{q}_y + Y_y \frac{\partial}{\partial y} d\mathfrak{q}_y + Y_z \frac{\partial}{\partial z} d\mathfrak{q}_y \\ + Z_x \frac{\partial}{\partial x} d\mathfrak{q}_z + Z_y \frac{\partial}{\partial y} d\mathfrak{q}_z + Z_z \frac{\partial}{\partial z} d\mathfrak{q}_z \end{array} \right\}.$$

Das weitere Verfahren stellt sich auch in der äußeren Form unmittelbar als Erweiterung der von Kirchhoff für ponderable elastische Kontinua angewandten Methode [1]) auf das „allgemeine elastische Medium“ dar unter der gemeinsamen Voraussetzung sehr kleiner Deformationen.

Indem man diese Voraussetzung berücksichtigt, erhält man zunächst:

---

1) G. Kirchhoff, l. c. 27. Vorlesung, § 1.

$$(28)\qquad -df = \left\{\begin{array}{l} X_x d\frac{\partial q_x}{\partial x} + X_y d\frac{\partial q_x}{\partial y} + X_z d\frac{\partial q_x}{\partial z} \\ + Y_x d\frac{\partial q_y}{\partial x} + Y_y d\frac{\partial q_y}{\partial y} + Y_z d\frac{\partial q_y}{\partial z} \\ + Z_x d\frac{\partial q_z}{\partial x} + Z_y d\frac{\partial q_z}{\partial y} + Z_z d\frac{\partial q_z}{\partial z} \end{array}\right\}.$$

Andererseits ist

$$(29)\qquad df = \left\{\begin{array}{l} \frac{\partial f}{\partial \frac{\partial q_x}{\partial x}} d\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial \frac{\partial q_x}{\partial y}} d\frac{\partial q_x}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial \frac{\partial q_x}{\partial z}} d\frac{\partial q_x}{\partial z} \\ + \frac{\partial f}{\partial \frac{\partial q_y}{\partial x}} d\frac{\partial q_y}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial \frac{\partial q_y}{\partial y}} d\frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial \frac{\partial q_y}{\partial z}} d\frac{\partial q_y}{\partial z} \\ + \frac{\partial f}{\partial \frac{\partial q_z}{\partial x}} d\frac{\partial q_z}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial \frac{\partial q_z}{\partial y}} d\frac{\partial q_z}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial \frac{\partial q_z}{\partial z}} d\frac{\partial q_z}{\partial z} \end{array}\right\}.$$

Bei gewöhnlichen ponderablen elastischen Medien kommen an dieser Stelle die drei Bedingungen hinzu für die Schubspannungen:

$$(30)\qquad \left\{\begin{array}{l} Y_z = Z_y, \\ Z_x = X_z, \\ X_y = Y_x. \end{array}\right.$$

Hier, bei dem allgemeinen elastischen Medium, treten keine weiteren Einschränkungen auf. Die neun Größen

$$(31)\qquad \left\{\begin{array}{lll} d\frac{\partial q_x}{\partial x}, & d\frac{\partial q_x}{\partial y}, & d\frac{\partial q_x}{\partial z}, \\ d\frac{\partial q_y}{\partial x}, & d\frac{\partial q_y}{\partial y}, & d\frac{\partial q_y}{\partial z}, \\ d\frac{\partial q_z}{\partial x}, & d\frac{\partial q_z}{\partial y}, & d\frac{\partial q_z}{\partial z} \end{array}\right.$$

sind unabhängig voneinander, mithin ergibt sich

$$(32)\qquad \left\{\begin{array}{lll} X_x = -\frac{\partial f}{\partial \frac{\partial q_x}{\partial x}}, & X_y = -\frac{\partial f}{\partial \frac{\partial q_x}{\partial y}}, & X_z = -\frac{\partial f}{\partial \frac{\partial q_x}{\partial z}}, \\ Y_x = -\frac{\partial f}{\partial \frac{\partial q_y}{\partial x}}, & Y_y = -\frac{\partial f}{\partial \frac{\partial q_y}{\partial y}}, & Y_z = -\frac{\partial f}{\partial \frac{\partial q_y}{\partial z}}, \\ Z_x = -\frac{\partial f}{\partial \frac{\partial q_z}{\partial x}}, & Z_y = -\frac{\partial f}{\partial \frac{\partial q_z}{\partial y}}, & Z_z = -\frac{\partial f}{\partial \frac{\partial q_z}{\partial z}}. \end{array}\right.$$

Um den Unterschied zwischen allgemeinem elastischen Medium und gewöhnlichen ponderablen elastischen Körpern genau verfolgen zu können, empfiehlt es sich, statt der neun Größen (22) die sechs „Deformationsgrößen“ (21) der gewöhnlichen elastischen Körper

$$
(21)\quad \left\{\begin{array}{ll}
x_x = \dfrac{\partial q_x}{\partial x}, & y_z = z_y = \dfrac{\partial q_z}{\partial y} + \dfrac{\partial q_y}{\partial z},\\[2ex]
y_y = \dfrac{\partial q_y}{\partial y}, & z_x = x_z = \dfrac{\partial q_x}{\partial z} + \dfrac{\partial q_z}{\partial x},\\[2ex]
z_z = \dfrac{\partial q_z}{\partial z}, & x_y = y_x = \dfrac{\partial q_y}{\partial x} + \dfrac{\partial q_x}{\partial y}
\end{array}\right.
$$

einzuführen und dazu noch die Drehung, die wieder mit $\mathfrak{u}/2$ bezeichnet werden möge, so daß die Komponenten von $\mathfrak{u}$ lauten:

$$
(33)\quad \left\{\begin{array}{l}
\mathfrak{u}_x = \dfrac{\partial q_z}{\partial y} - \dfrac{\partial q_y}{\partial z},\\[2ex]
\mathfrak{u}_y = \dfrac{\partial q_x}{\partial z} - \dfrac{\partial q_z}{\partial x},\\[2ex]
\mathfrak{u}_z = \dfrac{\partial q_y}{\partial x} - \dfrac{\partial q_x}{\partial y}.
\end{array}\right.
$$

Dann hat man im ganzen wiederum neun voneinander unabhängige Größen, die den Namen „Deformationsgrößen des allgemeinen elastischen Mediums“ erhalten sollen. Sie leisten natürlich dasselbe wie die neun Größen (22). Man erhält dann statt (28):

$$
(34)\quad -df = \left\{\begin{array}{l}
X_x\,dx_x + Y_y\,dy_y + Z_z\,dz_z\\
+\tfrac{1}{2}(Z_y+Y_z)\,dz_y + \tfrac{1}{2}(X_z+Z_x)\,dx_z + \tfrac{1}{2}(Y_x+X_y)\,dy_x\\
+\tfrac{1}{2}(Z_y-Y_z)\,d\mathfrak{u}_x + \tfrac{1}{2}(X_z-Z_x)\,d\mathfrak{u}_y + \tfrac{1}{2}(Y_x-X_y)\,d\mathfrak{u}_z
\end{array}\right\}
$$

und statt (29):

$$
(35)\quad df = \left\{\begin{array}{l}
\dfrac{\partial f}{\partial x_x}dx_x + \dfrac{\partial f}{\partial y_y}dy_y + \dfrac{\partial f}{\partial z_z}dz_z\\[2ex]
+\dfrac{\partial f}{\partial z_y}dz_y + \dfrac{\partial f}{\partial x_z}dx_z + \dfrac{\partial f}{\partial y_x}dy_x\\[2ex]
+\dfrac{\partial f}{\partial \mathfrak{u}_x}d\mathfrak{u}_x + \dfrac{\partial f}{\partial \mathfrak{u}_y}d\mathfrak{u}_y + \dfrac{\partial f}{\partial \mathfrak{u}_z}d\mathfrak{u}_z
\end{array}\right\},
$$

so daß sich schließlich an Stelle von (32) ergibt:

$$
(36)\quad \begin{cases}
X_x = -\dfrac{\partial f}{\partial x_x}, & Y_y = -\dfrac{\partial f}{\partial y_y}, & Z_z = -\dfrac{\partial f}{\partial z_z}, \\
\frac{1}{2}(Z_y + Y_z) = -\dfrac{\partial f}{\partial z_y}, & \frac{1}{2}(X_z + Z_x) = -\dfrac{\partial f}{\partial x_z}, & \frac{1}{2}(Y_x + X_y) = -\dfrac{\partial f}{\partial y_x}, \\
\frac{1}{2}(Z_y - Y_z) = -\dfrac{\partial f}{\partial \mathfrak{u}_x}, & \frac{1}{2}(X_z - Z_x) = -\dfrac{\partial f}{\partial \mathfrak{u}_y}, & \frac{1}{2}(Y_x - X_y) = -\dfrac{\partial f}{\partial \mathfrak{u}_z}.
\end{cases}
$$

Aus diesen Gleichungen kann man die X_x, Y_y, Z_z, X_y, X_z, Y_x, Y_z, Z_x, Z_y berechnen und mit deren Hilfe die rechten Seiten der Bewegungsgleichung (24):

$$
(37)\quad \begin{cases}
k \cdot \dfrac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial t} = -\dfrac{\partial X_x}{\partial x} - \dfrac{\partial X_y}{\partial y} - \dfrac{\partial X_z}{\partial z}, \\
k \cdot \dfrac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial t} = -\dfrac{\partial Y_x}{\partial x} - \dfrac{\partial Y_y}{\partial y} - \dfrac{\partial Y_z}{\partial z}, \\
k \cdot \dfrac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial t} = -\dfrac{\partial Z_x}{\partial x} - \dfrac{\partial Z_y}{\partial y} - \dfrac{\partial Z_z}{\partial z},
\end{cases}
$$

als Zustandsfunktionen darstellen, sobald f als Zustandsfunktion bekannt ist. Die Bestimmung des „allgemeinen elastischen Potentials" f ist die einzige Aufgabe, die noch zu lösen bleibt.

§ 8. Das allgemeine elastische Potential.

Hierfür gelten nun dieselben Erwägungen wie bei den gewöhnlichen elastischen Körpern.[1]) Die neun Deformationsgrößen des allgemeinen elastischen Mediums sind unendlich klein, mithin hängen die X_x, Y_y, Z_z, X_y, X_z, Y_x, Y_z, Z_x, Z_y linear von ihnen ab; im „natürlichen Zustande" haben alle neun Deformationsgrößen und zugleich alle neun Spannungskomponenten den Wert Null, folglich sind die X_x, Y_y, Z_z, X_y, X_z Y_x, Y_z, Z_x, Z_y nicht nur lineare, sondern auch homogene Funktionen aller neun „allgemeinen elastischen Deformationsgrößen"

$$
(38)\quad \begin{cases}
x_x, & y_y, & z_z, \\
y_z = z_y, & z_x = x_z, & x_y = y_x, \\
\mathfrak{u}_x, & \mathfrak{u}_y, & \mathfrak{u}_z,
\end{cases}
$$

dasselbe gilt für die in (36) vorkommenden Verbindungen $Z_y + Y_z$, $X_z + Z_x$, $Y_x + X_y$ und $Z_y - Y_z$, $X_z - Z_x$, $Y_x - X_y$; also

1) G. Kirchhoff, l. c. 27. Vorlesung, § 1.

muß schließlich das allgemeine elastische Potential f nach (36) eine homogene Funktion zweiten Grades der neun allgemeinen elastischen Deformationsgrößen (38) sein, da eine additive Konstante ohne physikalische Bedeutung sein würde und die Glieder vom ersten Grade fehlen müssen.

Demnach wird der allgemeinste Ausdruck für das allgemeine elastische Potential f im Falle eines ganz unsymmetrischen Mediums durch das folgende Schema (39) gegeben:

$$
(39)\quad \left\{ \begin{array}{cccccccccc}
x_x & y_y & z_z & z_y & x_z & y_x & \mathfrak{u}_x & \mathfrak{u}_y & \mathfrak{u}_z & \\
a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} & a_{16} & a_{17} & a_{18} & a_{19} & x_x \\
 & a_{22} & a_{23} & a_{24} & a_{25} & a_{26} & a_{27} & a_{28} & a_{29} & y_y \\
 & & a_{33} & a_{34} & a_{35} & a_{36} & a_{37} & a_{38} & a_{39} & z_z \\
 & & & a_{44} & a_{45} & a_{46} & a_{47} & a_{48} & a_{49} & z_y \\
 & & & & a_{55} & a_{56} & a_{57} & a_{58} & a_{59} & x_z \\
 & & & & & a_{66} & a_{67} & a_{68} & a_{69} & y_x \\
 & & & & & & a_{77} & a_{78} & a_{79} & \mathfrak{u}_x \\
 & & & & & & & a_{98} & a_{89} & \mathfrak{u}_y \\
 & & & & & & & & a_{99} & \mathfrak{u}_z
\end{array} \right.
$$

In diesem Schema ist jeder Koeffizient a mit denjenigen beiden allgemeinen elastischen Deformationsgrößen zu multiplizieren, die an der Spitze der Vertikal- und der Horizontalreihe stehen, der er angehört, und das Ganze ist zu addieren. In der Tat erhält man dann die allgemeinste quadratische Funktion der neun allgemeinen elastischen Deformationsgrößen. Sie enthält 45 Glieder und ebenso viele Konstanten a, während die Zahl bei den gewöhnlichen ponderablen elastischen Körpern nur 21 beträgt, weil dort die Entwickelung mit a_{66} abbricht.

Nun wird man, genau wie es dort geschieht, nacheinander immer höhere Grade der Symmetrie einführen, in der Absicht, schließlich zum vollständig isotropen Medium überzugehen, wie es der Weltäther sein muß.

Damit man vom asymmetrischen System, das also durch die 45 Konstanten dargestellt wird, zum monoklinen gelange, muß eine zweizählige Symmetrieachse eingeführt werden. Sei dies die z-Achse. Dann müssen die Koeffizienten a, die im allgemeinen ebenso wie die neun „allgemeinen elastischen

Deformationsgrößen" vom Koordinatensystem abhängen, dieselben sein, wenn das Koordinatensystem um die z-Achse um 180° gedreht wird, wenn man also setzt:

$$x' = -x, \quad y' = -y, \quad z' = +z.$$

Man erhält alsdann

$$\mathfrak{q}_x' = -\mathfrak{q}_x, \quad \mathfrak{q}_y' = -\mathfrak{q}_y, \quad \mathfrak{q}_z' = +\mathfrak{q}_z$$

und weiter:

$$(40) \quad \begin{cases} x_x' = +x_x, & z_y' = -z_y, & \mathfrak{u}_x' = -\mathfrak{u}_x, \\ y_y' = +y_y, & x_z' = -x_z, & \mathfrak{u}_y' = -\mathfrak{u}_y, \\ z_z' = +z_z, & y_x' = +y_x, & \mathfrak{u}_z' = +\mathfrak{u}_z. \end{cases}$$

Infolgedessen erhalten im gestrichenen Koordinatensystem alle diejenigen Produkte, deren Faktoren in den Substitutionsgleichungen (40) ungleiche Vorzeichen haben, das Vorzeichen Minus; da der Koeffizient nach wie vor derselbe sein muß und die absoluten Werte der Faktoren beliebig angenommen werden können, ist erforderlich, daß jeweils der zugehörige Koeffizient verschwindet. Das gibt gegenüber dem Schema (39) des allgemeinen elastischen Potentials für asymmetrische Krystalle nunmehr die folgenden Vereinfachungen:

1. für die drei ersten Horizontalreihen des Schemas:

$$(41_1) \quad \begin{cases} a_{14} = 0, & a_{15} = 0, & a_{17} = 0, & a_{18} = 0, \\ a_{24} = 0, & a_{25} = 0, & a_{27} = 0, & a_{28} = 0, \\ a_{34} = 0, & a_{35} = 0, & a_{37} = 0, & a_{38} = 0, \end{cases}$$

2. für die zweiten drei Zeilen:

$$(41_2) \quad \begin{cases} a_{46} = 0, & & & a_{49} = 0, \\ a_{56} = 0, & & & a_{59} = 0, \\ & a_{67} = 0, & a_{68} = 0, & \end{cases}$$

3. für die drei letzten:

$$(41_3) \quad \begin{cases} a_{79} = 0, \\ a_{89} = 0 \\ \quad \cdot \;\cdot \;\cdot \;\cdot \end{cases}$$

Durch Einführen dieser Bedingungen (41) in (39) ergibt sich leicht das Schema des allgemeinen elastischen Potentials für die monoklinen Kristalle, es darf wohl davon abgesehen werden, es ausdrücklich anzuschreiben. Geht man sogleich zum rhombischen System über, so muß noch eine zweite zweizählige Symmetrieachse vorhanden sein, etwa die x-Achse. Dann wird:

$$x' = +x, \quad \mathfrak{q}_x' = +\mathfrak{q}_x,$$
$$y' = -y, \quad \mathfrak{q}_y' = -\mathfrak{q}_y,$$
$$z' = -z, \quad \mathfrak{q}_z' = -\mathfrak{q}_z$$

und ferner

$$(42) \quad \begin{cases} x_x' = +x_x, & z_y' = +z_y, & \mathfrak{u}_x' = +\mathfrak{u}_x, \\ y_y' = +y_y, & x_z' = -x_z, & \mathfrak{u}_y' = -\mathfrak{u}_y, \\ z_z' = +z_z, & y_x' = -y_x, & \mathfrak{u}_z' = -\mathfrak{u}_z. \end{cases}$$

Zu den Vereinfachungen (41) treten demnach die folgenden hinzu:

1. für die drei ersten Horizontalreihen des Schemas:

$$(43_1) \quad \begin{cases} a_{16} = 0, & a_{19} = 0, \\ a_{26} = 0, & a_{29} = 0, \\ a_{36} = 0, & a_{39} = 0, \end{cases}$$

2. für die zweiten drei Zeilen:

$$(43_2) \quad \begin{cases} a_{45} = 0, & & a_{48} = 0, \\ \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot & a_{57} = 0 & \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \end{cases}$$

3. für die drei letzten nur:

$$(43_3) \quad \begin{cases} a_{77} = 0, \\ \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \\ \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \end{cases}$$

Nimmt man nun (41) und (43) zusammen, so zeigt sich, daß die y-Achse von selbst gleichfalls eine zweizählige Symmetrieachse geworden ist, und es ergibt sich als Schema des rhombischen Systems:

x_x	y_y	z_z	z_y	x_z	y_x	$\mathfrak{u}_x$	$\mathfrak{u}_y$	$\mathfrak{u}_z$	
a_{11}	a_{12}	a_{13}	0	0	0	0	0	0	x_x
	a_{22}	a_{23}	0	0	0	0	0	0	y_y
		a_{33}	0	0	0	0	0	0	z_z
			a_{44}	0	0	a_{47}	0	0	z_y
				a_{55}	0	0	a_{58}	0	x_z
					a_{66}	0	0	a_{69}	y_x
						a_{77}	0	0	$\mathfrak{u}_x$
							a_{88}	0	$\mathfrak{u}_y$
								a_{99}	$\mathfrak{u}_z$

Das hexagonale System kann hier ganz weggelassen werden. Das quadratische erfordert eine vierzählige Symmetrieachse; es sei die z-Achse, so daß man setzen muß:

$$x' = +y, \qquad \mathfrak{q}_x' = +\mathfrak{q}_y,$$
$$y' = -x, \qquad \mathfrak{q}_y' = -\mathfrak{q}_x,$$
$$z' = +z, \qquad \mathfrak{q}_z' = +\mathfrak{q}_z,$$

dazu:

$$x_x' = +y_y, \qquad z_y' = -x_z, \qquad \mathfrak{u}_x' = +\mathfrak{u}_y,$$
$$y_y' = +x_x, \qquad x_z' = +z_y, \qquad \mathfrak{u}_y' = -\mathfrak{u}_x,$$
$$z_z' = +z_z, \qquad y_x' = -y_x, \qquad \mathfrak{u}_z' = +\mathfrak{u}_z.$$

Jetzt ergibt sich, daß mehrere der a einander gleich sein müssen; das Schema für die allgemeinelastischen quadratischen Kristalle wird:

x_x	y_y	z_z	z_y	x_z	y_x	$\mathfrak{u}_x$	$\mathfrak{u}_y$	$\mathfrak{u}_z$	
a_{11}	a_{12}	a_{13}	0	0	0	0	0	0	x_x
	a_{11}	a_{13}	0	0	0	0	0	0	y_y
		a_{33}	0	0	0	0	0	0	z_z
			a_{44}	0	0	a_{47}	0	0	z_y
				a_{44}	0	0	$-a_{47}$	0	x_z
					a_{66}	0	0	0	y_x
						a_{77}	0	0	$\mathfrak{u}_x$
							a_{77}	0	$\mathfrak{u}_y$
								a_{99}	$\mathfrak{u}_z$

Nun sind noch neun verschiedene Konstanten drin, sechs von dem gewöhnlichen elastischen Verhalten her, zwei (a_{77} und a_{99}), die zu den Drehungen, und eine (a_{47}), die zur Wechselwirkung beider gehören.

Das letzte Kristallsystem, das reguläre, wird erhalten, indem man auch die x-Achse zur vierzähligen Symmetrieachse macht, also setzt:

$$\begin{aligned} x' &= +x, & \quad \mathfrak{q}_x' &= +\mathfrak{q}_x, \\ y' &= +z, & \quad \mathfrak{q}_y' &= +\mathfrak{q}_z, \\ z' &= -y, & \quad \mathfrak{q}_z' &= -\mathfrak{q}_y \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} x_x' &= +x_x, & \quad z_y' &= -z_y, & \quad \mathfrak{u}_x' &= +\mathfrak{u}_x, \\ y_y' &= +z_z, & \quad x_z' &= -y_x, & \quad \mathfrak{u}_y' &= +\mathfrak{u}_z, \\ z_z' &= +y_y, & \quad y_x' &= +x_z; & \quad \mathfrak{u}_z' &= -\mathfrak{u}_y. \end{aligned}$$

Wieder nimmt die y-Achse von selbst die gleiche Eigenschaft wie die beiden anderen an, und es bleibt für das reguläre Kristallsystem das Schema (44):

$$(44) \quad \left\{ \begin{array}{ccccccccccc} x_x & y_y & z_z & z_y & x_z & y_x & \mathfrak{u}_x & \mathfrak{u}_y & \mathfrak{u}_z & \\ a_{11} & a_{12} & a_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x_x \\ & a_{11} & a_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & y_y \\ & & a_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & z_z \\ & & & a_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & z_y \\ & & & & a_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 & x_z \\ & & & & & a_{44} & 0 & 0 & 0 & y_x \\ & & & & & & a_{77} & 0 & 0 & \mathfrak{u}_x \\ & & & & & & & a_{77} & 0 & \mathfrak{u}_y \\ & & & & & & & & a_{77} & \mathfrak{u}_z \end{array} \right.$$

Somit sind nur vier Konstanten übrig geblieben, drei (a_{11}, a_{12}, a_{44}) die auch bei den gewöhnlichen ponderablen elastischen Medien vorhanden sind und eine vierte (a_{77}), die sich auf die Drehungen allein bezieht, alle Glieder, die eine Wechselwirkung anzeigten, sind verschwunden. Das allgemeine elastische Potential f für reguläre Kristalle (und infolgedessen dann auch für isotrope Medien) ist also die Summe zweier Potentiale f_p und f_q,

$$(45) \qquad f = f_p + f_q,$$

deren erstes

$$(45_1) \qquad f_p = \left\{ \begin{array}{l} a_{11} \cdot (x_x^2 + y_y^2 + z_z^2) \\ + 2 a_{12} \cdot (y_y z_z + z_z x_x + x_x y_y) \\ + a_{44} \cdot (z_y^2 + x_z^2 + y_x^2) \end{array} \right\}$$

mit dem elastischen Potential der ponderablen Körper identisch ist, während das zweite

$$(45_2) \qquad f_q = a_{77} \cdot (\mathfrak{u}_x^2 + \mathfrak{u}_y^2 + \mathfrak{u}_z^2) = a_{77} \cdot \mathfrak{u}^2$$

seiner physikalischen Bedeutung nach Drehungspotential genannt werden kann, oder aber einer von Lord Kelvin angewandten Bezeichnungsweise gemäß elastisches Potential eines „quasirigiden" Mediums, worauf der Index q hinweisen soll. In einer seiner bekanntesten (allerdings nicht durchführbaren) Äthertheorien führt nämlich Lord Kelvin im Gegensatze zu den gewöhnlichen ponderablen festen oder „rigiden" Körpern unter dem Namen „quasirides Medium" ein Medium ein, dessen potentielle Energie gar nicht von den sechs gewöhnlichen elastischen Deformationsgrößen x_x, y_y, z_z, z_y, x_z, y_x der ponderablen Körper abhängt, sondern nur von der Drehung $\mathfrak{u}/2$ und zwar dem Quadrate der Drehung proportional ist.[1]) Dagegen hängt bei den gewöhnlichen ponderablen festen Körpern die potentielle Energie nur von den sechs gewöhnlichen elastischen Deformationsgrößen ab und gar nicht von der Drehung $\mathfrak{u}/2$. Durch Superposition der Eigenschaften dieser beiden Klassen von Medien, *durch Superposition des gewöhnlichen elastischen Potentiales f_p der ponderablen Körper und des quasirigiden Potentiales f_q erhält man die Eigenschaften des allgemeinen elastischen Mediums, d. h. also das allgemeine elastische Potential f.*

Nebenbei mag das Ergebnis angeführt werden, das man gewonnen hätte, wenn man, anstatt die Gleichungen (34), (35) und (36) zu benutzen, von (28), (29) und (32) ausgegangen wäre. Dieser letztere Weg führt nicht über das Schema (39), sondern über ein ähnliches, das man erhält, indem man an Stelle von

$$x_x,\ y_y,\ z_z,\ z_y,\ x_z,\ y_x,\ \mathfrak{u}_x,\ \mathfrak{u}_y,\ \mathfrak{u}_z$$

---

1) Sir William Thomson, Mathematical and physical papers, London 1890, 3. p. 442.

einführt

$$x_x,\ y_y,\ z_z,\ \frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial y},\ \frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial z},\ \frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial x},\ \frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial z},\ \frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial x},\ \frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial y}$$

und die neuen Konstanten etwa durch einen Stern kenntlich macht (a^* statt a). Für die sechs nur von x_x, y_y, z_z abhängenden Glieder, also die linke obere Ecke des Schemas, bleibt dann alles unverändert, die Unterschiede gelangen in dem übrigen Teile zum Ausdruck. Kommt man bei den regulären Körpern an, so lautet das Schema:

x_x	y_y	z_z	$\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial y}$	$\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial z}$	$\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial x}$	$\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial z}$	$\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial x}$	$\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial y}$	
a^*_{11}	a^*_{12}	a^*_{12}	0	0	0	0	0	0	x_x
	a^*_{11}	a^*_{12}	0	0	0	0	0	0	y_y
		a^*_{11}	0	0	0	0	0	0	z_z
			a^*_{44}	0	0	a^*_{47}	0	0	$\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial y}$
				a^*_{44}	0	0	a^*_{47}	0	$\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial z}$
					a^*_{44}	0	0	a^*_{47}	$\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial x}$
						a^*_{44}	0	0	$\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial z}$
							a^*_{44}	0	$\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial x}$
								a^*_{44}	$\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial y}$

Man erhält also

$$f = \begin{cases} \quad a^*_{11}\cdot(x_x^2 + y_y^2 + z_z^2) \\ + 2a^*_{12}\cdot(y_y z_z + z_z x_x + x_x y_y) \\ + \quad a^*_{44}\cdot\left\{\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial y}\right)^2\right\} \\ + 2a^*_{47}\cdot\left\{\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial y}\cdot\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial z}\cdot\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial x}\cdot\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial y}\right\}. \end{cases}$$

Um nun zu den neun allgemeinelastischen Deformationsgrößen

$$x_x,\ y_y,\ z_z,\ z_y,\ x_z,\ y_x,\ \mathfrak{u}_x,\ \mathfrak{u}_y,\ \mathfrak{u}_z$$

überzugehen, hat man auf die beiden letzten, die Konstanten a^*_{44} und a^*_{47} enthaltenden Glieder die Transformationen anzuwenden:

$$\left(\frac{\partial q_z}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial q_y}{\partial z}\right)^2 = \frac{1}{2}\cdot\left(\frac{\partial q_z}{\partial y} + \frac{\partial q_y}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{2}\cdot\left(\frac{\partial q_z}{\partial y} - \frac{\partial q_y}{\partial z}\right)^2$$

$$2\frac{\partial q_z}{\partial y}\cdot\frac{\partial q_y}{\partial z} = \frac{1}{2}\cdot\left(\frac{\partial q_z}{\partial y} + \frac{\partial q_y}{\partial z}\right)^2 - \frac{1}{2}\cdot\left(\frac{\partial q_z}{\partial y} - \frac{\partial q_y}{\partial z}\right)^2$$

usw. Sie ergeben

$$\left.\begin{array}{l} a^*_{44}\cdot\left\{\left(\frac{\partial q_z}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial q_y}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial q_x}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial q_z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial q_y}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial q_x}{\partial y}\right)^2\right\} \\ +2a^*_{47}\cdot\left\{\frac{\partial q_z}{\partial y}\cdot\frac{\partial q_y}{\partial z} + \frac{\partial q_x}{\partial z}\cdot\frac{\partial q_z}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial x}\cdot\frac{\partial q_x}{\partial y}\right\} \end{array}\right\}$$

$$= \left\{\begin{array}{l} \tfrac{1}{2}(a^*_{44} + a^*_{47})\cdot(z_y{}^2 + x_z{}^2 + y_x{}^2) \\ +\tfrac{1}{2}(a^*_{44} - a^*_{47})\cdot(\mathfrak{u}_x{}^2 + \mathfrak{u}_y{}^2 + \mathfrak{u}_z{}^2). \end{array}\right.$$

Setzt man nun

$$\tfrac{1}{2}(a^*_{44} + a^*_{47}) = a_{44},$$
$$\tfrac{1}{2}(a^*_{44} - a^*_{47}) = a_{77},$$

so sieht man, daß auch dieser Weg auf dasselbe in die beiden voneinander unabhängigen Teile f_p und f_q zerfallende allgemeine elastische Potential f führt, wie es die Gleichungen (45), (45_1), (45_2) darstellen.

Von diesen Gleichungen aus erfolgt nun der Übergang zu den ponderablen Körpern, der, wie schon bemerkt, für f_p und f_q einzeln vollzogen werden kann, da beide voneinander unabhängig sind. Für f_q ist er überdies schon vorhanden, denn die Konstante a_{77} muß ohne weiteres vom Koordinatensystem unabhängig sein, weil der mit ihr verbundene Faktor $\mathfrak{u}^2$ als Quadrat eines Vektors nicht vom Koordinatensysteme abhängt. Für f_p kann er aus der Mechanik der gewöhnlichen ponderablen Körper herübergenommen werden. Dadurch reduzieren sich bekanntlich[1]) die drei Konstanten a_{11}, a_{12}, a_{44} auf zwei, für die man mittels der Substitutionen

$$a_{11} - 2a_{44} = K.\Theta$$
$$2a_{44} = K$$

die Kirchhoffschen Elastizitätskonstanten K und Θ einführen kann. Indem man noch

$$a_{77} = a$$

1) G. Kirchhoff, a. a. O., 27. Vorlesung § 1, 11. Vorlesung § 7.

setzt, erhält man so *für das isotrope allgemeinelastische Medium*:

$$(46) \qquad f = \begin{cases} K.(x_x^2 + y_y^2 + z_z^2 + \frac{1}{2} z_y^2 + \frac{1}{2} x_z^2 + \frac{1}{2} y_x^2) \\ + K.\Theta.(x_x + y_y + z_z)^2 \\ + a.(\mathrm{curl}\, \mathfrak{q})^2. \end{cases}$$

Damit ist die am Ende von § 7 gestellte Aufgabe, das allgemeine elastische Potential f als Zustandsfunktion zu bestimmen, vollständig gelöst. Jetzt kann man nach (36) die Drucke und Schubspannungen berechnen und sie in die Bewegungsgleichung (37) bzw. (24) einführen.

§ 9. Die Bewegungsgleichung des allgemeinen elastischen Mediums.

Für die Drucke ergeben die Gleichungen (36):

$$(47_1) \qquad \begin{cases} X_x = -\frac{\partial f}{\partial x_x} = -2K.\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial x} + \Theta.\mathrm{div}\,\mathfrak{q}\right), \\ Y_y = -\frac{\partial f}{\partial y_y} = -2K.\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial y} + \Theta.\mathrm{div}\,\mathfrak{q}\right), \\ Z_z = -\frac{\partial f}{\partial z_z} = -2K.\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial z} + \Theta.\mathrm{div}\,\mathfrak{q}\right), \end{cases}$$

für die Schubspannungen:

$$\tfrac{1}{2}(Z_y + Y_z) = -\frac{\partial f}{\partial x_y} = -\ K.\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial z}\right), \quad \text{usw.}$$

$$\tfrac{1}{2}(Z_y - Y_z) = -\frac{\partial f}{\partial \mathfrak{u}_x} = -2a.\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial z}\right), \quad \text{usw.}$$

Mithin sind die Schubspannungen einzeln:

$$(47_2) \qquad \begin{cases} Z_y = -\frac{\partial f}{\partial x_y} - \frac{\partial f}{\partial \mathfrak{u}_x} = -K.\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial z}\right) - 2a.[\mathrm{curl}\,\mathfrak{q}]_x, \\ X_z = -\frac{\partial f}{\partial x_z} - \frac{\partial f}{\partial \mathfrak{u}_y} = -K.\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial x}\right) - 2a.[\mathrm{curl}\,\mathfrak{q}]_y, \\ Y_x = -\frac{\partial f}{\partial y_x} - \frac{\partial f}{\partial \mathfrak{u}_z} = -K.\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial y}\right) - 2a.[\mathrm{curl}\,\mathfrak{q}]_z \end{cases}$$

und

$$(47_3) \qquad \begin{cases} Y_z = -\frac{\partial f}{\partial x_y} + \frac{\partial f}{\partial \mathfrak{u}_x} = -K.\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial z}\right) + 2a.[\mathrm{curl}\,\mathfrak{q}]_x, \\ Z_x = -\frac{\partial f}{\partial x_z} + \frac{\partial f}{\partial \mathfrak{u}_y} = -K.\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial x}\right) + 2a.[\mathrm{curl}\,\mathfrak{q}]_y, \\ X_y = -\frac{\partial f}{\partial y_x} + \frac{\partial f}{\partial \mathfrak{u}_z} = -K.\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial y}\right) + 2a.[\mathrm{curl}\,\mathfrak{q}]_z. \end{cases}$$

Setzt man diese Werte (47) in die allgemeine Bewegungsgleichung (37) ein, so folgt für eine Komponente, etwa x:

$$-\frac{\partial X_x}{\partial x}-\frac{\partial X_y}{\partial y}-\frac{\partial X_z}{\partial z}=$$

$$=\left\{\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial x}\left\{2K.\left(\frac{\partial q_x}{\partial x}+\Theta.\operatorname{div}q\right)\right\}\\&+K.\left\{\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial q_y}{\partial x}+\frac{\partial q_x}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial q_x}{\partial z}+\frac{\partial q_z}{\partial x}\right)\right\}\\&-2a.\left\{\frac{\partial}{\partial y}[\operatorname{curl}q]_z-\frac{\partial}{\partial z}[\operatorname{curl}q]_y\right\}\end{aligned}\right\}$$

$$=K.\{\Delta q+(1+2\Theta).\operatorname{grad}\operatorname{div}q\}_x-2a.\{\operatorname{curl}\operatorname{curl}q\}_x.$$

Die allgemeinste Bewegungsgleichung für jedes kleine Deformationen erleidende *„allgemeine elastische Medium“* lautet demnach:

$$(48)\qquad k\cdot\frac{\partial\dot q}{\partial t}=K.\{\Delta q+(1+2\Theta).\operatorname{grad}\operatorname{div}q\}-2a.\operatorname{curl}\operatorname{curl}q.$$

Dagegen hatte die allgemeinste Bewegungsgleichung für jeden kleine Deformationen erleidenden *ponderablen elastischen Körper* die Grundform (18), die in § 5 in der Untergruppe (*d*) vermerkt worden ist,

$$(18)\qquad k\cdot\frac{\partial\dot q}{\partial t}=K.\{\Delta q+(1+2\Theta).\operatorname{grad}\operatorname{div}q\}.$$

Der Unterschied zwischen diesen beiden Grundformen der zum ponderablen und der zum allgemeinen elastischen Medium gehörenden allgemeinsten Bewegungsgleichung besteht also darin, daß beim allgemeinen elastischen Medium auf der rechten Seite $-2a.\operatorname{curl}\operatorname{curl}q$ hinzukommt; und das am Schlusse von § 6 aufgestellte Problem, die n Zusatzfunktionen Ω_1 bis Ω_n zu bestimmen, ist gelöst durch die Antwort: $C_1.\Omega_1$ ist gleich $-2a.\operatorname{curl}\operatorname{curl}q$, und Ω_2 bis Ω_n sind Null.

§ 10. Folgerung.

Die Bestimmung der n Zusatzfunktionen Ω war deshalb in § 6 als wünschenswert bezeichnet worden, weil an ihre Möglichkeit die Hoffnung geknüpft werden konnte, für die ihrem mechanischen Sinne nach unbekannte Funktion Ψ eine endliche Anzahl von denkbaren Werten zu finden; entsprechend dem einzigen Werte (20) für die Funktion Ψ, der sich unter

der Annahme, der Äther habe die Eigenschaften eines ponderablen elastischen Kontinuums, aus der allgemeinsten Bewegungsgleichung (18) der ponderablen elastischen Körper ergeben hatte. Nun hatte jener Wert (20) dort nicht unmittelbar aus der Grundform (18) erschlossen werden können, vielmehr war es nötig gewesen, mittels der Beziehung

$$\Delta = - \text{curl curl} + \text{grad div}$$

vorher die Gleichung aus der Grundform (18) in die Form (19) überzuführen:

$$(19) \quad k \cdot \frac{\partial \dot{q}}{\partial t} = - K . \text{curl curl}\, q + 2\, K . (1 + \Theta) . \text{grad div}\, q .$$

Infolgedessen liegt es nahe, dieselbe Umformung auch bei der Grundform der *allgemeinen* elastischen Bewegungsgleichung (48) zu versuchen. Wendet man die Beziehung für das Laplacesche Δ auf (48) an, so bleibt:

$$(49) \quad k \cdot \frac{\partial \dot{q}}{\partial t} = - (K + 2\, a) . \text{curl curl}\, q + 2\, K . (1 + \Theta) . \text{grad div}\, q$$

und man erhält das überraschende Resultat: *Die allgemeinste Bewegungsgleichung für das allgemeine elastische Medium nimmt dieselbe Form an wie die allgemeinste Bewegungsgleichung des gewöhnlichen ponderablen elastischen Kontinuums.*

Damit aber treten mit einem Schlage auch für das *allgemeine* elastische Kontinuum die Schlüsse der Untergruppe (*d*) in § 5 in Wirksamkeit. Schreibt man wieder die allgemeinste Bewegungsgleichung (7) des Äthers in der siebenten Gattung hinzu,

$$(7) \quad k \cdot \frac{\partial \dot{q}}{\partial t} = - h . \text{curl curl}\, q - k . \text{grad} \frac{\partial \Psi}{\partial t} ,$$

so folgt nunmehr ganz allgemein und ohne jede Einschränkung durch Vergleich von (7) und (49) *für Ψ ein einziger bestimmter Wert,* und zwar ganz derselbe, wie ihn bereits Gleichung (20) darstellt:

$$(50) \quad \Psi = - \frac{2\, K . (1 + \Theta)}{k} \int_{-\infty}^{t} dt . \text{div}\, q .$$

Nicht einmal in den Konstanten tritt eine Änderung ein, indem die neue Konstante *a* nur in der veränderten Bedeutung

von h zum Ausdruck kommt, früher war $h = K$, jetzt ist $h = K + 2a$.

Dieser Wert (50) von Ψ stellt also die einzige übrig bleibende Theorie dar, an der die Möglichkeit einer mechanischen Erklärung der elektrischen Erscheinungen mit einem nicht wieder in diskrete Teilchen zerfallenden reinen Weltäther hängt. —

Anmerkungsweise mag darauf hingewiesen werden, daß dies eben der Wert von Ψ ist, den in § 5 nicht nur die Untergruppe (d), sondern auch die Untergruppen (a) und (c) als besonders einfachen Fall ergaben. Jene im Anfang von § 6 ganz hypothetisch ausgesprochene relative Wahrscheinlichkeit dieses Wertes von Ψ hat sich also als eine berechtigte Vermutung erwiesen. Insbesondere erscheint beachtenswert, daß gemäß den Ausführungen bei Untergruppe (a) dieses Ψ genau der Scheidung der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ bzw. der elektrischen Erregung $\mathfrak{d}$ entspricht, die in der Lorentzschen Elektrodynamik als rein mathematischer Kunstgriff durchweg angewendet wird.

§ 11. Plan für die Untersuchung der letzten übrig gebliebenen Theorie.

Jetzt handelt es sich nur noch um die eine Frage: Ist diese letzte übrig gebliebene mechanische Theorie der elektrischen Erscheinungen mit einem kontinuierlichen reinen Äther durchführbar oder nicht?

Fällt die Antwort bejahend aus, so ist damit die mechanische Erklärung der Elektrodynamik gefunden; im anderen Falle sind die elektrischen Erscheinungen durch einen kontinuierlichen reinen Äther nicht mechanisch erklärbar.

Um die Frage zu entscheiden, hat man, wie auch sonst, auf alle bekannten elektromagnetischen Erscheinungen die gefundene Theorie anzuwenden, d. h. also überall die speziellen Bewegungs- und Spannungszustände auszurechnen und zu diskutieren, die den betreffenden elektrischen und magnetischen Feldern zugrunde liegen müssen. Ob man dabei mit den schnell veränderlichen Feldern anfängt, oder etwa mit den statischen Erscheinungen, ist grundsätzlich gleichgültig. Wenn man keine Widersprüche findet, muß man eben doch alle verschiedenen Typen elektromagnetischer Vorgänge durchrechnen

und diskutieren; sollten aber Widersprüche in der Theorie enthalten sein, so ist es schließlich Glückssache, daß man sogleich dasjenige Gebiet herausgreift, auf dem sie verhältnismäßig offen zutage liegen. —

Der Ausgangspunkt für die mathematische Verfolgung ist überall auf der mechanischen Seite die Ätherbewegungsgleichung (7) der siebenten Gattung mit dem Werte (50) von Ψ, der die Gleichung (7) mit der allgemeinsten allgemeinelastischen Bewegungsgleichung (49) oder (48) identisch macht. Folgende Vereinfachungen und Umformungen, die ganz allgemein gelten, mögen vor Eintritt in die Untersuchung angemerkt werden.

Führt man zwei neue Konstanten H und G ein, die durch die Gleichungen definiert sind:

$$(51) \qquad \begin{cases} K + 2a = H, \\ 2K.(1+\Theta) = G, \end{cases}$$

so nimmt die allgemeinste Bewegungsgleichung (49) der allgemeinelastischen Medien die Form an

$$k \cdot \frac{\partial \dot{q}}{\partial t} = - H . \operatorname{curl} \operatorname{curl} q + G . \operatorname{grad} \operatorname{div} q .$$

Hierzu tritt wieder die Grundgleichung (7) der siebenten Gattung

$$(7) \qquad k \cdot \frac{\partial \dot{q}}{\partial t} = - h . \operatorname{curl} \operatorname{curl} q - k . \operatorname{grad} \frac{\partial}{\partial t}$$

oder auch, da nach (4) in § 3 die Konstante $h = c^2 . k$ ist,

$$k \cdot \frac{\partial \dot{q}}{\partial t} = - c^2 . k . \operatorname{curl} \operatorname{curl} q - k . \operatorname{grad} \frac{\partial \Psi}{\partial t} .$$

Dann lassen sich die Bedingungen der Identität von allgemeinster Bewegungsgleichung der allgemeinelastischen Medien und allgemeinster Ätherbewegungsgleichung der Gattung (7) auf etwas einfachere Formen bringen, die in den folgenden Beziehungen enthalten sind:

$$H = K + 2a = h = c^2 . k ,$$

$$\Psi = - \frac{G}{k} \cdot \int_{-\infty}^{t} dt . \operatorname{div} q = - \frac{2K.(1+\Theta)}{k} \cdot \int_{-\infty}^{t} dt . \operatorname{div} q .$$

Will man noch die Umformungen, die infolge der Beziehung

$$\Delta = -\ \text{curl}\,\text{curl} + \text{grad}\,\text{div}$$

möglich sind, mittels der Konstanten H und G ausdrücken, so ergeben sich die folgenden drei gleichberechtigten Grundgleichungen der Theorie:

$$(52_1)\qquad k\cdot\frac{\partial\,\dot{\mathfrak{q}}}{\partial t} = -H.\,\text{curl}\,\text{curl}\,\mathfrak{q} + G.\,\text{grad}\,\text{div}\,\mathfrak{q},$$

$$(52_2)\qquad k\cdot\frac{\partial\,\dot{\mathfrak{q}}}{\partial t} = (G-H).\,\text{curl}\,\text{curl}\,\mathfrak{q} + G.\,\Delta\,\mathfrak{q},$$

$$(52_3)\qquad k\cdot\frac{\partial\,\dot{\mathfrak{q}}}{\partial t} = H.\,\Delta\,\mathfrak{q} + (G-H).\,\text{grad}\,\text{div}\,\mathfrak{q}.$$

Indessen wird man bei der tatsächlichen Durchführung der Untersuchung zweckmäßigerweise nicht von einer dieser *mechanischen* Grundgleichungen (52) ausgehen, sondern auf der *elektrischen* Seite beginnen, also die Maxwell-Lorentzschen Grundgleichungen für einen von ponderabler Materie und von Elektronen freien Raum zugrunde legen,

$$(1)\qquad \frac{\partial\,\mathfrak{E}}{\partial t} = c.\,\text{curl}\,\mathfrak{H},$$

$$(2)\qquad -\frac{\partial\,\mathfrak{H}}{\partial t} = c.\,\text{curl}\,\mathfrak{E},$$

wie sie im Anfang von § 3 den Ausgangspunkt der Gesamtuntersuchung geliefert haben. Alle Integrale dieser Gleichungen (1) und (2) sind zugleich Integrale der mechanischen Grundgleichung (52), einerlei, in welcher Form sie benutzt wird, und umgekehrt. Die eindeutige Zuordnung wird überall gegeben durch die Beziehungen (3) und (4) des § 3 mit dem Werte (50) von Ψ, also durch

$$(53)\qquad \mathfrak{E} = -\sqrt{4\pi k}.\left\{\dot{\mathfrak{q}} - \frac{2K.(1+\Theta)}{k}\cdot\text{grad}\int_{-\infty}^{t} dt.\,\text{div}\,\mathfrak{q}\right\},$$

$$(54)\qquad \mathfrak{H} = \frac{h}{k}\cdot\sqrt{4\pi k}.\,\text{curl}\,\mathfrak{q} = c^2\cdot\sqrt{4\pi k}.\,\text{curl}\,\mathfrak{q}.$$

Setzt man in den Gleichungen (1) und (2) z. B. $\mathfrak{H} = 0$, so bekommt man in bekannter Weise die Elektrostatik, $\mathfrak{E} = 0$ liefert die Magnetostatik, usw. usw.; und immer ergeben die Beziehungen (53) und (54) die zugehörigen Bewegungs- bzw.

Spannungszustände im Äther. Um nun zu entscheiden, mit welchen Klassen von Integralen man am besten anfängt, wird man auch bei dieser Theorie versuchen, sich zunächst durch ein Beispiel über die Art der hier auftretenden mechanischen Vorgänge zu orientieren.

§ 12. Wiederum ein Beispiel.

In § 4 wurde bereits unter anderen, allerdings undurchführbaren Grundannahmen (Inkompressibilität) das Feld eines geradlinig gleichförmig bewegten Elektrons mechanisch gedeutet. Es empfiehlt sich, dasselbe Beispiel auch hier zu betrachten.

Die Maxwell-Lorentzschen Grundgleichungen (1) und (2) ergeben, wenn die Bezeichnungen wie oben gewählt werden, nach § 4 für $\mathfrak{E}$ den Wert (11):

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}_r' = \frac{B \,.\, \sin\Theta'}{r'^2} \cdot \frac{1 - \frac{v^2}{c^2}}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2} \sin^2\Theta'\right)^{3/2}}$$

in relativen Koordinaten. Jetzt aber ist der Grundlage der vorliegenden Theorie, d. h. dem Werte (50) von Ψ zufolge die Scheidung von $\mathfrak{E}$ genau die, die man in der Maxwell-Lorentzschen Theorie selbst anwendet, indem man dort $\mathfrak{A}$ und φ ausrechnet. Man bekommt demnach[1])

$$\mathfrak{E}'_{(\mathfrak{A})} = \mathfrak{E}'_{(\mathfrak{A})\,z} = + \frac{v^2}{c^2} \cdot \frac{B}{r'^2} \cdot \frac{\cos\Theta'}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2} \cdot \sin^2\Theta'\right)^{3/2}},$$

$$\mathfrak{E}'_{(\Psi)} = - \operatorname{grad} \varphi, \quad \varphi = \frac{B}{r'} \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2} \cdot \sin^2\Theta'\right)^{1/2}}.$$

Die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$, deren Wert hier nicht gebraucht wird, liefert gemäß (54) die infolge der Bewegung auftretenden Drehungen, der Teil $\mathfrak{E}_{(\Psi)}$ von $\mathfrak{E}$ gemäß (53) die Dilatationen. Der Bewegungszustand selbst wird durch den Teil $\mathfrak{E}_{(\mathfrak{A})}$ von $\mathfrak{E}$ dargestellt, der in (53) der Geschwindigkeit $\mathfrak{q}$ entspricht. Wenn man wieder, um das Vorzeichen zu

1) H. A. Lorentz, l. c. p. 174f.

erhalten, $B = - A$ setzt, ergibt $\mathfrak{E}_{(\mathfrak{A})}$ für die Geschwindigkeit $\dot{\mathfrak{q}}'$ in relativen Koordinaten den Wert:

$$\dot{\mathfrak{q}}' = \dot{\mathfrak{q}}_z' = \frac{1}{\sqrt{4\pi k}} \cdot \frac{v^2}{c^2} \cdot \frac{A}{r'^2} \cdot \frac{\cos\Theta'}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\sin^2\Theta'\right)^{3/2}} - v.$$

Demzufolge sind die Bahnkurven sämtlich gerade Linien, parallel der Fortschreitungsrichtung z des Elektrons. Um die Art der Störung zu überblicken, empfiehlt es sich, statt der relativen Geschwindigkeit $\dot{\mathfrak{q}}'$ die absolute $\dot{\mathfrak{q}}$ zu betrachten, in dem Augenblick, wenn das Elektron den Punkt $z = 0$ durchschreitet. Der ganze Vorgang wird erkannt, wenn man eine beliebige Ebene herausgreift, die die z-Achse enthält. Man erhält dann für diese Zeit $t = t_0$ den Wert der Absolutgeschwindigkeit:

$$\dot{\mathfrak{q}} = \dot{\mathfrak{q}}_z = \frac{1}{\sqrt{4\pi k}} \cdot \frac{v^2}{c^2} \cdot \frac{A}{r^2} \cdot \frac{\cos\Theta}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\sin^2\Theta\right)^{3/2}}$$

oder auch

$$= \frac{1}{\sqrt{4\pi k}} \cdot \frac{v^2}{c^2} \cdot A \cdot \frac{z}{\left(z^2 + \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) \cdot \varrho^2\right)^{3/2}}.$$

Der Äther ruht daher überall im Unendlichen, nämlich für $z = \infty$ und für $\varrho = \infty$; oder für $r = \infty$ bei jedem Werte von Θ. Ferner ist zur Zeit $t = t_0$ auf der ganzen ϱ-Achse seine absolute Geschwindigkeit Null, da längs der ϱ-Achse für jedes ϱ die Funktion $\cos\Theta$ Null wird (nur der Koordinatenanfangspunkt ist dabei auszuschließen). In bezug auf die z-Achse erweist sich der Vorgang selbstverständlich als symmetrisch. In den beiden der positiven z-Achse benachbarten Quadranten ist bei positivem A die Geschwindigkeit $\dot{\mathfrak{q}}$ positiv, in den beiden neben der Achse $(-z)$ liegenden negativ, so zwar, daß die absoluten Werte $|\dot{\mathfrak{q}}|$ gleich groß sind in Punkten, die von der ϱ-Achse gleichen Abstand haben. Demnach muß $|\dot{\mathfrak{q}}|$, wenn man von der ϱ-Achse parallel z in die positive bzw. negative Unendlichkeit fortschreitet (oder auch, wenn man bei konstantem r den Winkel Θ von $\pi/2$ bis 0 bzw. bis π gehen läßt, sich also auf einem Viertelkreise von der ϱ- bis zur positiven bzw. negativen z-Achse bewegt) beiderseits in gleichem Abstande von der ϱ-Achse ein Maximum besitzen. Den Ort

dieses Maximums findet man etwa für die erste Art des Fortschreitens durch

$$\frac{\partial |\dot{\mathfrak{q}}|}{\partial z} = 0.$$

Außer den bereits bekannten Minimis ($z = \infty$ und $\varrho = \infty$) liefert diese Gleichung für die Maxima

$$\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) \cdot \varrho^2 - 2z^2 = 0.$$

Man erhält also zwei gerade Linien (vgl. Fig. 4), die durch den Nullpunkt gehen und deren Richtungskonstanten gegeben sind durch

$$\operatorname{tang} \omega = \frac{z}{\varrho} = \pm \sqrt{\frac{1 - \frac{v^2}{c^2}}{2}}.$$

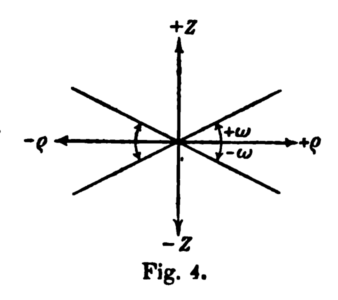


Fig. 4.

Auf allen Bahnkurven liegt der augenblickliche Maximalwert von $\dot{\mathfrak{q}}$ demnach auf dem Geradenpaare, das durch diese Gleichung bestimmt wird. Der Wert von ω, also des Winkels jeder der Geraden mit der ϱ-Achse, hängt von der Translationsgeschwindigkeit v des Elektrons ab; die äußersten Grenzen sind:

1. v nahezu $= 0$, $\operatorname{tang} \omega = \pm 1/\sqrt{2}$, $\omega = \pm 35^\circ 15' 22''$,
2. $v = c$, $\operatorname{tang} \omega = \pm 0$, $\omega = 0^\circ$.

Der Maximalwert von $|\dot{\mathfrak{q}}|$ selbst nimmt auf dem Geradenpaare, wenn man vom Koordinatenanfangspunkt bis ins Unendliche geht, ab wie $1/r^2$, wie $|\dot{\mathfrak{q}}|$ das übrigens auf jeder durch den Nullpunkt gehenden Geraden tut. Die Dilatationsgeschwindigkeit ist in denjenigen durch das Geradenpaar erzeugten Abschnitten, die der z-Achse anliegen, negativ, in den der ϱ-Achse anliegenden positiv, wobei das Maximum auf der ϱ-Achse erreicht wird.

Diesen absoluten Bewegungszustand des Äthers erzeugt also das Elektron auf seiner ganzen Bahn. Während es die z-Achse mit der gleichförmigen Geschwindigkeit v entlang läuft, erleidet der Äther überall in derselben Richtung, d. h. parallel z, unendlich kleine Verschiebungen aus der Ruhelage, und zwar

in der Hälfte des Raumes, die vor dem Elektron liegt, in der Richtung $(+z)$, in der anderen Hälfte in der Richtung $(-z)$; ist das Elektron wieder hinreichend weit entfernt, so gehen die Verschiebungen, sowie die Kompressionen bzw. Dilatationen auf Null zurück, jedes Teilchen nimmt seine ursprüngliche Lage ein. Auch Drehungen treten auf, während das Elektron vorbeigeht; sie werden als magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$ wahrgenommen, während die Verdichtungen bzw. Verdünnungen zusammen mit der Geschwindigkeit $\dot{\mathfrak{q}}$ als elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ in Wirksamkeit treten, gemäß der Zusammensetzung von $\mathfrak{E}$ aus $\mathfrak{E}_{(\mathfrak{A})}$ und $\mathfrak{E}_{(\Psi)}$.

§ 13. Überschau.

Diese Vorgänge liefern ohne weiteres keine Gründe für oder gegen die Theorie; sie sind, wenn auch etwas eigenartig, so doch nicht unvorstellbar. Hier kann man sie benutzen, um einen Überblick über die charakteristischen mechanischen Zustände zu gewinnen, die in der vorliegenden letzten Theorie der Gattung (7) auftreten. Die drei Grundvorgänge bzw. -zustände sind die folgenden:

1. Elastische Deformation, gekennzeichnet durch Ψ bzw. durch $\mathfrak{E}_{(\Psi)}$,
2. Drehung, gemessen durch die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$,
3. Bewegung, gekennzeichnet durch Geschwindigkeit $\dot{\mathfrak{q}}$ oder $\mathfrak{E}_{(\mathfrak{A})}$.

Man kann nun schon an dem Beispiel großenteils übersehen, was für eine mechanische Deutung die bekannten elektromagnetischen Erscheinungen bekommen. Setzt man nämlich die Geschwindigkeit v des Elektrons gleich Null, so erhält man den einfachsten Fall der Elektrostatik; das Hintereinanderreihen einer großen Zahl von gleichförmig bewegten Elektronen liefert den stationären galvanischen Strom, gleichzeitig erhält man einen einfachen Typus eines unveränderlichen Magnetfeldes, usf. Allgemein ergibt sich leicht, daß die drei unter (1), (2), (3) vermerkten mechanischen Grundvorgänge bzw. -zustände bei den einzelnen Gruppen von elektromagnetischen Erscheinungen in folgender Weise auftreten:

I. In der Elektrostatik liegen reine Spannungszustände vor, charakterisiert durch einen polaren Vektor $\mathfrak{E}_{(\Psi)}$ (Grundvorgang 1).

II. In der Magnetostatik ebenfalls reine Spannungszustände, aber gekennzeichnet durch einen axialen Vektor $\mathfrak{H}$ (Grundvorgang 2).

III. Bei stationären galvanischen Strömen Kombination von (1) und (2), bei veränderlichen von (1), (2) und (3), wobei Grundvorgang (3) durch einen polaren Vektor, die Geschwindigkeit $\dot{\mathfrak{q}}$, charakterisiert ist.

IV. Bei einzelnen bewegten Elektronen Kombination von (1), (2) und (3).

V. Bei schnellen Schwingungen Kombination von (1), (2) und (3) oder nur von (2) und (3).

Es sind hier alle Kombinationen der drei Grundvorgänge nacheinander hineingekommen von der ersten bis zur dritten Klasse mit Ausnahme von (3) allein und von (1, 3). Vorgänge, die (3) allein entsprächen, müßten durch die Geschwindigkeit $\dot{\mathfrak{q}}$ allein charakterisiert werden. Solche Bewegungszustände ohne potentielle Energie, wie sie etwa Quell- und Senkpunkte in einem inkompressiblen Medium erzeugen, sind aber durch die Form der Ätherbewegungsgleichung (7) bzw. (49) der siebenten Gattung ausgeschlossen. Indessen ist sehr wohl zu bemerken, daß die andere Möglichkeit, die Kombination von (1) und (3), durch die elektrischen wie die mechanischen Grundgleichungen der siebenten Gattung in der Tat offen gelassen wird. Setzt man in der mechanischen Grundgleichung etwa in der Form, wie sie durch (52_1) oder (52_2) dargestellt wird,

$$\operatorname{curl}\operatorname{curl}\mathfrak{q} = 0\,,$$

so ergibt sich, daß der Äther *reiner Longitudinalschwingungen* fähig sein muß, geliefert durch

$$k\cdot\frac{\partial\dot{\mathfrak{q}}}{\partial t} = G\,.\operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{q}$$

oder auch

$$k\cdot\frac{\partial\dot{\mathfrak{q}}}{\partial t} = G\,.\,\Delta\mathfrak{q}\,.$$

Da die Konstante G für $2K.(1+\Theta)$ eingeführt wurde (51), läßt sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c_l dieser reinen Longitudinalschwingungen folgendermaßen durch die Ätherkonstanten k, a, K, Θ ausdrücken:

$$c_l = \sqrt{\frac{2\,K.(1+\Theta)}{k}}\,,$$

während die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c_t der Transversalwellen zu den Konstanten in der Beziehung steht:

$$c_t = \sqrt{\frac{K + 2a}{k}}.$$

Jedenfalls ergibt sich in der Tat als sechster möglicher Vorgang im reinen Äther:

VI. Reine Longitudinalwellen, Kombination von Grundvorgang (1) und Grundvorgang (3).

Nur haben diese reinen Longitudinalwellen, deren Möglichlichkeit übrigens der Kompressibilität des Äthers entspricht, die Eigenschaft, daß sie den Feldstärken $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ die Werte Null lassen. Die Theorie vermag demnach nicht anzugeben, wie diese reinen Longitudinalschwingungen hergestellt werden und wie sie, wenn sie auftreten sollten, für die menschlichen Sinne wahrnehmbar sein könnten.

Blickt man nun auf die sechs Gruppen von möglichen Vorgängen im reinen Äther zurück und fragt sich, mit welcher Gruppe man am besten die Untersuchung beginnt, so bietet sich als besonders einfach und zugleich als besonders charakteristisch für die Gattung (7) die Elektrostatik dar (I), denn in der Elektrostatik hängt das ganze Feld nur von der Funktion Ψ ab, die nach Gleichung (8) dem elektrostatischen Potentiale φ proportional und ihrem mechanischen Sinne nach durch die Beziehung (50) bestimmt ist.

§ 14. Die Grundlagen der Elektrostatik.

Aus den Maxwell-Lorentzschen Gleichungen im reinen Äther

$$\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = c \,.\, \mathrm{curl}\, \mathfrak{H}, \tag{1}$$

$$-\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = c \,.\, \mathrm{curl}\, \mathfrak{E}, \tag{2}$$

erhält man die Elektrostatik, wenn man $\mathfrak{H} = 0$ setzt. Dann ergibt sich in bekannter Weise als einzige Grundgleichung

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_{(\Psi)} = -\,\mathrm{grad}\, \varphi\,. \tag{55}$$

Von den Gleichungen in § 11, die die mechanische Deutung vermitteln,

$$(53)\qquad \mathfrak{E} = -\sqrt{4\pi k}\cdot\left\{\dot{\mathfrak{q}} - \frac{2K.(1+\Theta)}{k}\cdot\operatorname{grad}\int\limits_{-\infty}^{t} dt.\operatorname{div}\mathfrak{q}\right\},$$

$$(54)\qquad \mathfrak{H} = \frac{h}{k}\cdot\sqrt{4\pi k}.\operatorname{curl}\mathfrak{q} = c^2\cdot\sqrt{4\pi k}.\operatorname{curl}\mathfrak{q}$$

liefert die erste gemäß der Beziehung $\varphi = \sqrt{4\pi k}.\Psi$ als Ergänzung von (55)

$$(56)\qquad \dot{\mathfrak{q}} = 0,$$

d. h., der Äther ist überall in Ruhe, man hat es mit einem reinen Spannungs- oder Verschiebungszustande zu tun; und

$$(57)\qquad \frac{1}{\sqrt{4\pi k}}.\varphi = \Psi = -\frac{2K.(1+\Theta)}{k}.\int\limits_{-\infty}^{t} dt.\operatorname{div}\mathfrak{q},$$

die zweite zieht die Bedingung nach sich

$$(58)\qquad \operatorname{curl}\mathfrak{q} = 0.$$

Aus der Form (57) von φ bzw. Ψ folgt aber unmittelbar eine zweite Bedingung für den Verschiebungszustand im reinen Äther:

$$(59)\qquad \operatorname{div}\mathfrak{q} = 0,$$

denn andernfalls hätte Ψ keinen bestimmten Wert. Die letztere Bedingung ist so zu verstehen, daß *jetzt, nachdem das Feld statisch geworden ist,* die Divergenz von $\mathfrak{q}$ gleich Null sein muß; früher muß sie selbstverständlich überall längere oder kürzere Zeit von Null verschieden gewesen sein, damit Ψ, als Zeitintegral über diese Divergenz, selber einen von Null verschiedenen Wert haben kann.

Aus den beiden Bedingungen (58), (59) ergibt sich nun allgemein, daß ein Verschiebungspotential Ω besteht,

$$(60)\qquad \mathfrak{q} = -\operatorname{grad}\Omega,$$

welches die Form haben muß

$$(61)\qquad \Omega = \sum\frac{A}{r},$$

wobei sich die Konstante A und die Entfernung r jeweils auf ein Elektron beziehen. Dieselbe Form (61) hat aber bekanntlich auch das elektrostatische Potential φ selber; mithin ist das Verschiebungspotential Ω dem elektrostatischen Potential φ proportional

$$(62)\qquad \Omega = C.\varphi,$$

wo C eine Konstante ist, und die Verschiebung selber der elektrischen Feldstärke,

$$q = -C.\operatorname{grad}\varphi = C.\mathfrak{E}. \tag{63}$$

Außerdem sagen die Bedingungen (58) und (59) aus, daß die elastische Energie im elektrostatischen Felde nicht von den Drehungen und nicht von den Dilatationen abhängt. Mithin kann sie nur in den drehungs- und dilatationsfreien Formänderungen enthalten sein.

Der Zahlenwert für die verschiedenen Formen der elastischen Energie, von denen hier die Rede ist, hängt nun wesentlich von den Konstanten K, Θ und a ab. Bevor zu einfachen elektrostatischen Feldern selbst übergegangen wird, muß demnach untersucht werden, ob zwischen diesen Konstanten Beziehungen bestehen können, die für die Elektrostatik von Bedeutung sind.

§ 15. Über die Konstanten.

Es ist besonders eine eigenartige, oben bereits angedeutete Beziehung für die Energie, welche eine Untersuchung über die Konstanten nötig macht. Wie am Schlusse von § 10 vermerkt wurde, führte die Untergruppe (c) des § 5 auf einen Wert von Ψ, der mit dem Ψ in Gleichung (50) identisch ist, d. h. mit eben dem Ψ der letzten übrig gebliebenen Theorie, die jetzt behandelt wird. Nun findet sich in jener Untergruppe (c) eine Energiegleichung (17), die, wenn man die später (in § 11) aufgestellten Beziehungen $h = K + 2a$ und $G = 2K.(1 + \Theta)$ benutzt, die Form annimmt

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t}\left\{\frac{1}{2}k.\dot{q}^2\right\} + \frac{\partial}{\partial t}\left\{\frac{1}{2}(K+2a).(\operatorname{curl} q)^2 + K.(1+\Theta).(\operatorname{div} q)^2\right\} \\ &= \operatorname{div}\{(K+2a).[\dot{q}, \operatorname{curl} q] + 2K.(1+\Theta).\dot{q}.\operatorname{div} q\}. \end{aligned}\right. \tag{64}$$

Links steht neben der Änderungsgeschwindigkeit der kinetischen Energie die einer potentiellen, welche sich zusammensetzt aus Drehungs- und Dilatationsenergie; die rechte Seite entspricht einer ähnlich aufgebauten Energieströmung. Alle die mechanischen Energieformen, wie sie die linke Seite enthält, sind aber nach § 14 im elektrostatischen Felde Null.

Im elektrostatischen Felde wäre also, wenn der Energieumsatz überall nach der Gleichung (64) erfolgte, überhaupt keine Energie vorhanden. Hier scheint ein Widerspruch zu stecken.

Man vergleiche nun die von Gleichung (64) gelieferte potentielle Energie

$$(65) \qquad \tfrac{1}{2}.(K+2a).(\mathrm{curl}\,\mathfrak{q})^2 + K.(1+\Theta).(\mathrm{div}\,\mathfrak{q})^2$$

mit der Form (46), die die potentielle Energie des Äthers insofern haben muß, als sie mit dem allgemeinelastischen Potential f identisch sein soll:

$$(66) \quad f = \begin{cases} a.(\mathrm{curl}\,\mathfrak{q})^2 \\ + K.\Theta.(\mathrm{div}\,\mathfrak{q})^2 \\ + K.\left\{\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial z}\right)^2 \right. \\ \qquad \left. + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{d z} + \frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial y}\right)^2\right\}. \end{cases}$$

Da zeigt sich sofort die verschiedene Stellung der Konstanten. In (65) ist das Quadrat von $\mathrm{curl}\,\mathfrak{q}$ mit der Verbindung $(K+2a)/2$, das Quadrat von $\mathrm{div}\,\mathfrak{q}$ mit der Verbindung $K.(1+\Theta)$ multipliziert. Dagegen sind in (66) die Faktoren nur a bzw. $K.\Theta$, und es kommt dort noch ein drittes Glied hinzu, dessen Koeffizient K lautet. Es fragt sich: Ist die Zusammenfassung der ganzen potentiellen Energie in die zwei Glieder mit den Konstanten $(K+2a)/2$ und $K.(1+\Theta)$, wie sie (65) bietet, neben dem allgemeinelastischen Potential (66) zulässig oder nicht?

Um die Frage zu entscheiden, muß man sich den Zusammenhang der Gleichung (64) mit der allgemeinen Ätherbewegungsgleichung der vorliegenden letzten Theorie vergegenwärtigen. Dazu geht man am besten von der Form (48) aus, in der diese allgemeine Ätherbewegungsgleichung zuerst gewonnen wurde,

$$(67) \quad k.\frac{\partial \dot{\mathfrak{q}}}{\partial t} = K.\{\Delta\mathfrak{q} + (1+2\Theta).\mathrm{grad}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{q}\} - 2a\,\mathrm{curl}\,\mathrm{curl}\,\mathfrak{q}\,.$$

Multipliziert man hier beide Seiten mit $\dot{\mathfrak{q}}$ und führt rechts in

bekannter Weise die partiellen Integrationen aus, so folgt die Energiegleichung:

$$
(68)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial t}\left(\tfrac{1}{2}k.\dot{\mathfrak{q}}^2\right)+\frac{\partial}{\partial t}\left\{
\begin{aligned}
&a.(\operatorname{curl}\mathfrak{q})^2\\
&+K.\Theta.(\operatorname{div}\mathfrak{q})^2\\
&+K\cdot\left\{
\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial z}\right)^2\\
&+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial y}+\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial z}\right)^2+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial z}+\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial x}\right)^2\\
&+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial x}+\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial y}\right)^2
\end{aligned}\right\}
\end{aligned}\right\}\\
&=\left\{
\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial x}\Big\{2K\cdot\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial x}+\Theta\operatorname{div}\mathfrak{q}\right).\dot{\mathfrak{q}}_x\\
&\qquad+\left(K\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial x}+\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial y}\right)+2a[\operatorname{curl}\mathfrak{q}]_z\right).\dot{\mathfrak{q}}_y\\
&\qquad+\left(K\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial x}+\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial z}\right)-2a[\operatorname{curl}\mathfrak{q}]_y\right).\dot{\mathfrak{q}}_z\Big\}\\
&+\frac{\partial}{\partial y}\Big\{\left(K\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial x}+\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial y}\right)-2a[\operatorname{curl}\mathfrak{q}]_z\right).\dot{\mathfrak{q}}_x\\
&\qquad+2K.\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial y}+\Theta\operatorname{div}\dot{\mathfrak{q}}\right).\dot{\mathfrak{q}}_y\\
&\qquad+\left(K\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial y}+\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial z}\right)+2a[\operatorname{curl}\mathfrak{q}]_x\right).\dot{\mathfrak{q}}_z\Big\}\\
&+\frac{\partial}{\partial z}\Big\{\left(K\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial z}+\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial x}\right)+2a[\operatorname{curl}\mathfrak{q}]_y\right).\dot{\mathfrak{q}}_x\\
&\qquad+\left(K\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial y}+\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial z}\right)-2a[\operatorname{curl}\mathfrak{q}]_x\right).\dot{\mathfrak{q}}_y\\
&\qquad+2K\cdot\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial z}+\Theta\operatorname{div}\mathfrak{q}\right).\dot{\mathfrak{q}}_z\Big\}
\end{aligned}\right\}.
\end{aligned}\right.
$$

Dies ist die Gleichung, die ganz allgemein den wirklichen Energieumsatz im reinen Äther wiedergibt. Das erkennt man daraus, daß hier die rechte Seite genau der Arbeit der äußeren Kräfte entspricht, wie sie in § 7 zur Herleitung des allgemeinen elastischen Potentiales benutzt wurde (Gleichung (25_2) mit den Werten (47) aus § 9 für die Drucke und Schubspannungen). Links steht dabei Änderungsgeschwindigkeit der kinetischen Energie T und der potentiellen mit dem Werte von f, der sich in § 7 bis § 9 ergeben hat.

Nun läßt die Gleichung (68) folgende Umformung beider Seiten zu:

$$
(69)\quad \left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial t}\left(\tfrac{1}{2}k.\dot{\mathfrak{q}}^2\right)+\frac{\partial}{\partial t}\left\{\begin{aligned}
&\tfrac{1}{2}(K+2a).(\operatorname{curl}\mathfrak{q})^2\\
&+K.(1+\Theta).(\operatorname{div}\mathfrak{q})^2\\
&-2K.\left\{\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial y}.\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial z}+\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial z}.\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial x}+\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial x}.\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial y}\right)\right.\\
&\qquad\left.-\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial y}.\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial z}+\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial z}.\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial x}+\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial x}.\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial y}\right)\right\}
\end{aligned}\right\}\\
&=\left\{\begin{aligned}
&\operatorname{div}\left\{(K+2a).[\dot{\mathfrak{q}},\operatorname{curl}\mathfrak{q}]+2K.(1+\Theta).\dot{\mathfrak{q}}.\operatorname{div}\mathfrak{q}\right\}\\
&-2K.\left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial x}\left\{\dot{\mathfrak{q}}_x\cdot\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial y}+\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial z}\right)-\left(\dot{\mathfrak{q}}_y\cdot\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial y}+\dot{\mathfrak{q}}_z\cdot\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial z}\right)\right\}\\
&+\frac{\partial}{\partial y}\left\{\dot{\mathfrak{q}}_y\cdot\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial z}+\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial x}\right)-\left(\dot{\mathfrak{q}}_z\cdot\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial z}+\dot{\mathfrak{q}}_x\cdot\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial x}\right)\right\}\\
&+\frac{\partial}{\partial z}\left\{\dot{\mathfrak{q}}_z\cdot\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial x}+\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial y}\right)-\left(\dot{\mathfrak{q}}_x\cdot\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial x}+\dot{\mathfrak{q}}_y\cdot\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial y}\right)\right\}
\end{aligned}\right\}
\end{aligned}\right\}.
\end{aligned}\right.
$$

und hier kann man, wie sich leicht ergibt, die mit $-2K$ multiplizierten Ausdrücke links und rechts gegeneinander heben, so daß übrig bleibt

$$
(70)\quad \left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial t}\left(\tfrac{1}{2}k.\dot{\mathfrak{q}}^2\right)+\frac{\partial}{\partial t}\left\{\begin{aligned}&\tfrac{1}{2}(K+2a).(\operatorname{curl}\mathfrak{q})^2\\&+K.(1+\Theta).(\operatorname{div}\mathfrak{q})^2\end{aligned}\right\}\\
&\qquad=\operatorname{div}\left\{\begin{aligned}&(K+2a).[\dot{\mathfrak{q}},\operatorname{curl}\mathfrak{q}]\\&+2K.(1+\Theta).\dot{\mathfrak{q}}.\operatorname{div}\mathfrak{q}\end{aligned}\right\}.
\end{aligned}\right.
$$

Diese neue Energiegleichung (70) ist nun identisch mit der aus § 5 in diesen Paragraphen herübergenommenen Gleichung (64). Man gewinnt sie unmittelbar aus der allgemeinen Ätherbewegungsgleichung, indem man die letztere nicht in der Form (48) oder (67) zugrunde legt, sondern in der anderen (49), die in § 10 zur Bestimmung von Ψ benutzt wurde,

$$
(71)\quad k\cdot\frac{\partial\dot{\mathfrak{q}}}{\partial t}=-(K+2a).\operatorname{curl}\operatorname{curl}\mathfrak{q}+2K.(1+\Theta).\operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{q}.
$$

So ist demnach der Zusammenhang zwischen den Energiegleichungen (64) oder (70) und (68). Um also von Gleichung (68), die rechts die tatsächliche Arbeit der äußeren Kräfte enthält,

zur Gleichung (64) oder (70) überzugehen, muß man, entsprechend der Veränderung der potentiellen Energie links, auf der rechten Seite von der wirklichen Arbeit der äußeren Kräfte gewisse Glieder wegstreichen. Daraus folgt unmittelbar, daß die Gleichung (64) oder (70) nicht den tatsächlichen Energievorrat und Energieumsatz darstellt, sondern allein die Energiegleichung (68).

Die im Anfange dieses Paragraphen hervorgehobene Schwierigkeit für die elektrostatische Energie ist demnach nur scheinbar vorhanden. Den tatsächlichen Wert der mechanischen Energie $f_{st.}$ für das elektrostatische Feld kann man aus Gleichung (68) unmittelbar entnehmen; es ist der Rest von f, der bleibt, wenn man $\operatorname{curl} \mathfrak{q}$ und $\operatorname{div} \mathfrak{q}$ gleich Null setzt,

$$(72)\quad \left\{ \begin{aligned} f_{st} = K \cdot \Bigg\{ & \left(\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial z}\right)^2 \\ & + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{g}_x}{\partial y}\right)^2 \Bigg\}, \end{aligned} \right.$$

die formell bestehende Möglichkeit, die Gleichung (68) in (64) oder (70) umzuformen, kommt gar nicht in Betracht, weil sie dem tatsächlichen Vorgange nicht entspricht.

Nur in einem Falle könnte, rein von der mechanischen Seite betrachtet, auch Gleichung (64) oder (70) den wirklichen Energieumsatz geben, nämlich wenn die Konstanten a, K, Θ die folgenden Spezialwerte hätten:

$$(73)\quad \left\{ \begin{aligned} & K . \Theta \text{ endlich}, \\ & K = 0, \\ & a \text{ endlich}. \end{aligned} \right.$$

Dann würde tatsächlich (64) oder (70) mit der richtigen Energiegleichung (68) identisch werden. Da aber die mechanische Energie $f_{st.}$ des elektrostatischen Feldes in diesem Falle nicht nur scheinbar, sondern wirklich Null wäre, so folgt, daß die spezielle Wertekombination (73) unmöglich ist: K muß unter allen Umständen von Null verschieden sein. Lediglich dies Ergebnis wird für die folgende Untersuchung des elektrostatischen Feldes gebraucht werden, etwaige denkbare Spezialwerte von a und von Θ kommen für sie nicht in Betracht und können daher bis auf weiteres unberücksichtigt bleiben.

§ 16. Ein elektrostatisch geladenes Kügelchen.

Das einfachste elektrostatische Feld erhält man, wenn man sich eine ruhende, sehr kleine elektrostatisch geladene Kugel denkt, deren Mittelpunkt zum Koordinatenanfang gemacht wird. Bezeichnet D die Maßzahl der Ladung, so ist in diesem Falle das elektrostatische Potential

(74) $$\varphi = \frac{D}{r}$$

und die elektrische Feldstärke

(75) $$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad}\varphi = \mathfrak{E}_r = \frac{D}{r^2}.$$

Es ist nun leicht, auch unabhängig von der allgemeinen Überlegung des § 14 den Verschiebungszustand zu bestimmen. Der Wert (50) von Ψ

$$\Psi = -\frac{2K.(1+\Theta)}{k}\int_{-\infty}^{t} dt.\operatorname{div}\mathfrak{q}$$

soll, wenn man seinen Gradienten bildet, die elektrische Feldstärke liefern. Da diese zeitlich konstant sein soll, folgt zunächst

$$\operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{q} = 0.$$

Zunächst bliebe also die Möglichkeit, daß etwa bei einem positiven Elektron $\operatorname{div}\mathfrak{q}$ überall im ganzen unendlichen Raume gleich einer endlichen Konstanten c_1 sei,

(76_1) $$\operatorname{div}\mathfrak{q} = c_1.$$

Indessen müßte dann für ein negatives Elektron der Wert $-c_1$ sein, mithin ergibt sich

(76_2) $$c_1 = 0.$$

Dasselbe Resultat findet man zugleich mit der Lösung selbst unmittelbar folgendermaßen. Angenommen, es sei gemäß Gleichung (76_1) überall $\operatorname{div}\mathfrak{q} = c_1$, der Koordinatenursprung der einzige Unstetigkeitspunkt. Dann ist aus Symmetriegründen die (immer sehr kleine) Verschiebung $\mathfrak{q}$ im ganzen Raume radial gerichtet und nur von $r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$ abhängig. Infolgedessen ergibt die Bedingung (76_1), wenn

$$|\mathfrak{q}| = f(r)$$

gesetzt wird, die Differentialgleichung

$$\operatorname{div} \mathfrak{q} = \frac{2 \cdot f(r)}{r} + \frac{\partial f(r)}{\partial r} = c_1 .$$

Diese Gleichung hat zum allgemeinen Integrale die folgende:

$$\mathfrak{q} = f(r) = \frac{A}{r^2} + \frac{c_1}{3} \cdot r ,$$

wobei A die willkürliche Konstante ist. Soll verhindert werden, daß die Verschiebung $\mathfrak{q}$ in sehr großer Entfernung vom Nullpunkt unendlich groß wird, so kommt nur in Betracht

$$\mathfrak{q} = \frac{A}{r^2} ,$$

oder, indem man die Richtung des Vektors zum Ausdruck bringt,

$$\mathfrak{q} = \mathfrak{q}_r = \frac{A}{r^2} . \tag{77}$$

Das ist derselbe der Gleichung (75) für die elektrische Feldstärke entsprechende Wert der Verschiebung $\mathfrak{q}$, der gemäß § 14 aus dem Vorhandensein eines dem elektrostatischen Potentiale φ proportionalen Verschiebungspotentials

$$\Omega = \frac{A}{r} \tag{78}$$

hätte erschlossen werden können.

Um ein Bild von diesem Verschiebungszustande zu erhalten, stelle man sich zunächst den *Geschwindigkeitszustand* vor, der durch dieselbe Funktion Ω geliefert wird, wenn man sie als Geschwindigkeitspotential betrachtet. Dann muß man sich im Koordinatenursprung eine sogenannte Quelle vorhanden denken, das Kontinuum strömt überall vom Anfangspunkte radial nach außen, und zwar inkompressibel. Die Geschwindigkeit selbst nimmt umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung ab, so daß sie im Unendlichen Null wird. Über jede, auch eine unendlich große konzentrische Kugelfläche tritt in der Zeit 1 genau soviel Äther nach außen wie über die unendlich kleine Kugelfläche, die den Nullpunkt umschließt. Diese inkompressible Ätherbewegung denke man sich nun zu irgend einer Zeit t_0 in dem vorher absolut ruhenden Äther beginnend und darauf eine gewisse kleine Zeit δt hindurch andauernd, bis zum Zeitpunkte t_1. Läßt man dann die Be-

wegung ebenso plötzlich wieder zur Ruhe kommen, so ist das Gesamtergebnis derjenige *Verschiebungszustand*, der dem Verschiebungspotentiale (78)

$$\Omega = \frac{A}{r}$$

entspricht. Die Energie der Drehungen und der Dilatationen ist dabei Null, da weder die einen noch die anderen vorhanden sind. Die gesamte elastische Energie $f_{st.}$ beruht auf den reinen Formänderungen. Jedes Volumelement (Fig. 5) erweist sich

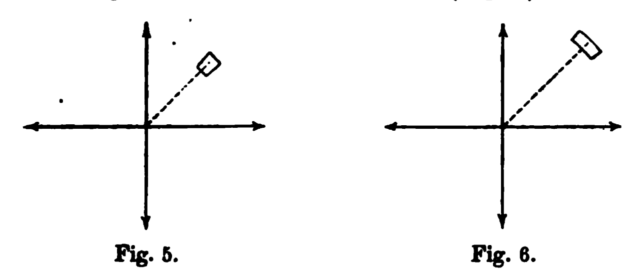


Fig. 5. Fig. 6.

nämlich, da sein Abstand vom Nullpunkt größer geworden ist, als in radialer Richtung komprimiert und in der darauf senkrechten Ebene nach allen Richtungen gleichmäßig dilatiert, wie es die Fig. 6 veranschaulicht.

Dieser Formänderung wirken gewisse Drucke X_n, Y_n, Z_n entgegen. Um Formänderung wie Drucke zu berechnen, empfiehlt es sich, ein Volumelement $dx \,.\, dy \,.\, dz$ zu betrachten, das auf einer der Koordinatenachsen liegt, etwa der x-Achse. Dann folgt unmittelbar:

$$x_x = \frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial x} = -\frac{2A}{r^3}, \quad y_z = z_y = \frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial z} = 0,$$

$$y_y = \frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial y} = +\frac{A}{r^3}, \quad z_x = x_z = \frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial x} = 0,$$

$$z_z = \frac{\partial \mathfrak{q}_z}{\partial z} = +\frac{A}{r^3}, \quad x_y = y_x = \frac{\partial \mathfrak{q}_y}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial y} = 0.$$

Das ist die Deformation, und die entgegenwirkenden Drucke:

$$X_x = +\frac{4K.A}{r^3}, \quad Y_z = Z_y = 0,$$

$$Y_y = -\frac{2K.A}{r^3}, \quad Z_x = X_z = 0,$$

$$Z_z = -\frac{2K.A}{r^3}, \quad X_y = Y_x = 0$$

gemäß den allgemeinen Bestimmungsgleichungen (47) für die Drucke und Schubspannungen im allgemeinelastischen Medium, wie sie in § 9 hergeleitet sind. Die drei Hauptdrucke liegen also in der Tat, entsprechend den Dilatationen, in der Richtung des Radiusvektors und senkrecht darauf; ihre Vorzeichen sind, wie erforderlich, denen der Hauptdilatationen entgegengesetzt. Jedes Teilchen strebt in die Anfangsgestalt zurück, die es eben in der Anfangslage besaß.

Beim negativen Elektron kehren sich überall die Vorzeichen um, sonst bleibt alles unverändert. In beiden Fällen ist der Gesamtbetrag der in der Volumeinheit enthaltenen *potentiellen elastischen Energie*, der Einfachheit halber wieder sogleich für die spezielle Lage $x = r$, $y = 0$, $z = 0$, gegeben durch den Wert (72) von $f_{st.}$, wenn man darin y_z usw. gleich Null setzt und für x_x, y_y, z_z die soeben abgeleiteten Werte einsetzt. Man erhält dann

$$f_{st.} = \frac{6\,K.\,A^2}{r^6}. \tag{79}$$

Die potentielle elastische Energie des elektrostatischen Feldes pro Volumeinheit ist also der sechsten Potenz der Entfernung vom Kugelmittelpunkt umgekehrt proportional.

Alle diese, aus der Existenz des Verschiebungspotentials Ω und seinem Werte (78)

$$\Omega = \frac{A}{r}$$

abgeleiteten Aussagen über den Zustand des Feldes sind einleuchtend und geben eine einheitliche, verständliche mechanische Vorstellung vom elektrostatischen Felde.

Nun aber macht sich die eigentlich charakteristische Eigenschaft der Gattung (7) geltend. Die Maxwell-Lorentzsche Elektrodynamik liefert nämlich eine Funktion, die, ganz abgesehen von Ω usw., *für sich allein* den physikalischen Zustand in jedem Punkte des Feldes bestimmen soll. Der Maxwell-Lorentzschen Theorie zufolge ist die entscheidende physikalische Größe nicht das Verschiebungspotential Ω, das dort überhaupt nicht auftritt, sondern das elektrostatische Potential φ.

Infolgedessen erhebt sich zunächst offenbar die Forderung, daß dieses φ in der mechanischen Erklärung ebenfalls eine Zustandsgröße im mechanischen Sinne sein muß. Der mecha-

nische Wert von φ ist nun aber gegeben durch den grundlegenden Wert (50) der Funktion Ψ, die mit φ durch die Beziehung (8)

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{4\pi k}} \cdot \varphi$$

zusammenhängt. Er lautet

$$(50) \qquad \Psi = -\frac{2K.(1+\Theta)}{k} \int_{-\infty}^{t} dt . \operatorname{div} \mathfrak{q} .$$

Da scheint sogleich ganz allgemein ein unlösbarer Widerspruch vorzuliegen. Dieses Ψ hängt ja offenbar durchaus nicht vom Zustande ab, sondern von dem *Zeitintegral* über eine Zustandsgröße. Wie sollen die Werte, welche die Divergenz der Verschiebung, also die absolute Verdünnung oder Verdichtung selbst, zu längst vergangenen Zeiten besessen hat, irgendwie auf den elastischen Zustand von Einfluß sein können, der *jetzt* herrscht?

Um zunächst diese Frage näher zu untersuchen, muß man auf die vorhin gewählte Veranschaulichung für den Verschiebungszustand zurückgreifen. Man sieht sogleich, daß das dort entworfene kinematische Bild gewiß nicht das richtige ist. Denn es setzt voraus, daß die ganze Bewegung vor Eintreten des statischen Zustandes inkompressibel erfolgt sei, daß also stets

$$\operatorname{div} \mathfrak{q} = 0$$

gewesen sei. Dann müßte aber nach (50) auch Ψ und φ selber im ganzen Raume Null sein.

Damit nun

$$\Psi = -\frac{2K.(1+\Theta)}{k} \int_{-\infty}^{t} dt . \operatorname{div} \mathfrak{q}$$

nicht Null wird, sondern gemäß (74) überall den Wert

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{4\pi k}} \cdot \varphi = \frac{1}{\sqrt{4\pi k}} \cdot \frac{D}{r}$$

bekommt, muß zunächst in jedem Punkte $\int_{-\infty}^{t} dt . \operatorname{div} \mathfrak{q}$ einen endlichen Wert haben, d. h. es muß früher irgendwann einmal eine endliche Dilatation dort bestanden haben; und zweitens

muß diese Dilatation, damit die umgekehrte Proportionalität mit der Entfernung r gewahrt wird, in der Nähe länger gedauert haben oder stärker gewesen sein. So gelangt man zu folgender Vorstellung von der erstmaligen „Schöpfung“ eines Elektrons mit seinem Felde: Zu irgend einer sehr weit zurückliegenden Zeit, etwa $t = -\infty$, ist ein gewisses Ätherquantum aus dem Innern der Kugel (d. h. aus dem dort angehäuften verdichteten Äthervorrate (oder auch aus der vierten Dimension)) gleichmäßig über die Oberfläche nach außen gestoßen worden. Dieser Stoß hat sich dann als longitudinale Kugelwelle mit der Geschwindigkeit c_l der Longitudinalschwingungen (§ 18) weiter nach außen radial fortgepflanzt bis ins Unendliche, so zwar, daß im Endeffekt über jede konzentrische ideale Kugelfläche, auch über eine unendlich große, dasselbe Ätherquantum nach außen gestoßen ist. Beim negativen Elektron hat im Augenblick der Schöpfung ein entsprechendes Einsaugen stattgefunden. Alles in allem ist aber die tatsächliche Lage nach diesem longitudinal fortgepflanzten Schöpfungsakte dieselbe wie nach der inkompressiblen Bewegung, die zuerst zur vorläufigen Veranschaulichung angenommen wurde; nur hat sich die Sache jetzt mit der Kompressibilität des Äthers in Einklang bringen lassen. — Es ist überhaupt eigentümlich, daß fast alle Äthertheorien für die erstmalige Schöpfung der Elektronen ein irgendwie vorstellbares mechanisches Bild ergeben, mag es auch manchmal abenteuerlich genug aussehen.

§ 17. Einwände.

Bedenken erheben sich nun auch hier sogleich. Da tatsächlich die Endlage der Ätherteilchen nach dem Schöpfungsakte sich durch nichts unterscheidet von der, die sie nach dem zuerst angenommenen inkompressiblen Vorgang haben würden, bleibt hier im Beispiel die allgemeine Bemerkung aus § 16 bestehen, daß die Funktion Ψ ganz und gar nicht vom Zustande, sondern von der Vorgeschichte abhängt. Wie aber diese Vorgeschichte in dem jetzigen Zustande des kontinuierlichen und überall gleichartigen reinen Äthers zum Ausdruck kommen soll, ist absolut unerfindlich; selbst bei diskontinuierlicher Struktur des reinen Äthers müßte man erst nach Hypo-

theesen über Eindrücke oder Nachwirkungen von den Deformationen her, die früher einmal geherrscht haben, suchen.

Noch gewichtigere Bedenken erheben sich aber, wenn man von der Maxwell-Lorentzschen Funktion φ

$$\varphi = \frac{D}{r} \tag{74}$$

zu dem Werte für die *potentielle Energie* des elektrostatischen Feldes übergeht, den dieses φ liefert. Der Zusammenhang ist bekanntlich der folgende. Aus dem Werte von φ erhält man die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ gemäß Gleichung (75) als

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_r = \frac{D}{r^2}$$

und daraus ist die potentielle Energie W_e des elektrostatischen Feldes nach der allgemein gültigen Beziehung (vgl. § 3)

$$W_e = \frac{1}{8\pi} \cdot \mathfrak{E}^2$$

zu berechnen. Somit erhält man für die potentielle Energie des elektrostatischen Feldes pro Volumeinheit, von den *elektrischen* Grundlagen aus berechnet, den Wert

$$W_e = \frac{1}{8\pi} \cdot \frac{D^2}{r^4} \cdot \tag{80}$$

Nun war aber im vorigen Paragraphen dieselbe potentielle Energie des elektrostatischen Feldes pro Volumeinheit von den *mechanischen* Grundlagen aus berechnet worden, d. h. mittels des Verschiebungspotentials Ω (78) und des allgemeinen elastischen Potentials f in der Form (72), wie sie sich in § 15 für elektrostatische Felder ergeben hatte. Jener von den mechanischen Grundlagen aus berechnete Wert lautete

$$f_{st.} = \frac{6\,K \,.\, A^2}{r^6} \,. \tag{79}$$

Bei der einen Art der Berechnung bekommt man also umgekehrte Proportionalität mit der *vierten*, bei der anderen mit der *sechsten* Potenz der Entfernung. Da drängt sich sogleich die Frage auf: Sind diese beiden Ausdrücke (79) und (80) miteinander vereinbar?

Unmittelbar kann man diese Frage nicht beantworten; denn verschiedene Form der Abhängigkeit bei einem *Differentialgesetze* gestattet nicht sogleich auf Verschiedenheit des

Integralgesetzes zu schließen. Indessen kann man versuchen, wirklich zum Integralgesetze überzugehen. Das Integralgesetz des elektrostatischen Feldes ist durch die Erfahrung längst festgestellt worden: es ist in der einfachsten Form das Coulombsche Gesetz. Der Maxwell-Lorentzsche Wert W_e ist mit diesem Gesetze vereinbar; dient er doch heutzutage sogar als Ausgangspunkt, wenn man, etwa für zwei sehr kleine geladene Kugeln[1], das Coulombsche Gesetz aus der Theorie herleiten will. Die Frage muß also folgendermaßen formuliert werden: Liefert der aus der vorliegenden mechanischen Theorie erschlossene Wert $f_{st.}$, wenn man ihn etwa gleichfalls für zwei sehr kleine geladene Kugeln ausrechnet, beim Übergehen zum Integralgesetze gleichfalls das Coulombsche Gesetz, oder nicht?

Wie die Antwort lauten wird, kann man nicht voraussagen. Fällt sie verneinend aus, so ist die mechanische Theorie mit der Erfahrung nicht vereinbar.

§ 18. Zwei elektrostatisch geladene Kügelchen: Die elastische Energie f.

Es sollen also zwei sehr kleine ruhende, elektrostatisch geladene Kügelchen im reinen Äther betrachtet werden. Dann ist das Verschiebungspotential

$$\Omega = \frac{A_1}{r_1} + \frac{A_2}{r_2}, \tag{81}$$

wobei r_1 und r_2 die Entfernung des Aufpunktes P von den Kugelmittelpunkten Q_1 und Q_2 bezeichnen. Durch die beiden Punkte Q_1 und Q_2 möge die z-Achse eines rechtsdrehenden Cartesischen Koordinatensystems gelegt werden, so, daß der Anfangspunkt mitten zwischen Q_1 und Q_2 liegt, von beiden um die Strecke m entfernt; $\varrho = \sqrt{x^2 + y^2}$ bezeichne die Abmessung senkrecht zur z-Achse

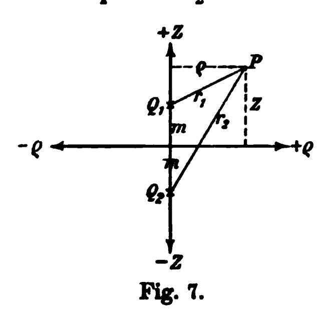


Fig. 7.

(vgl. Fig. 7). Die gesuchte potentielle Energie des elektrostatischen Feldes, berechnet von den mechanischen Grundlagen

1) L. Boltzmann, Vorlesungen über Maxwells Theorie der Elektrizität und des Lichtes, I. Teil, Leipzig 1891. p. 112 ff.

aus, möge statt $f_{st.}$ von jetzt ab einfach f genannt werden (immer pro Volumeinheit). Zunächst ist also auszuwerten

$$(72)\quad \begin{cases} f = K\cdot\left\{\left(\frac{\partial q_x}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial q_y}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial q_z}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial q_z}{\partial y} + \frac{\partial q_y}{\partial z}\right)^2 \right.\\ \left. \qquad + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial q_x}{\partial z} + \frac{\partial q_z}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial q_y}{\partial x} + \frac{\partial q_x}{\partial y}\right)^2\right\}, \end{cases}$$

unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Ω in (81) das Verschiebungspotential darstellt.

Die Verschiebung q ist nach (81):

$$(82)\qquad q = -\operatorname{grad}\Omega = -\operatorname{grad}\left(\frac{A_1}{r_1} + \frac{A_2}{r_2}\right).$$

Benutzt man die Beziehungen für r_1 und r_2:

$$(83)\qquad \begin{cases} x^2 + y^2 + (z-m)^2 = r_1^2, \\ x^2 + y^2 + (z+m)^2 = r_2^2, \end{cases}$$

so werden die Komponenten von (82):

$$q_x = -\frac{\partial\Omega}{\partial x} = -\frac{\partial\Omega}{\partial r_1}\cdot\frac{\partial r_1}{\partial x} - \frac{\partial\Omega}{\partial r_2}\cdot\frac{\partial r_2}{\partial x} = \frac{A_1}{r_1^3}\cdot x + \frac{A_2}{r_2^3}\cdot x,$$

$$q_y = -\frac{\partial\Omega}{\partial y} = -\frac{\partial\Omega}{\partial r_1}\cdot\frac{\partial r_1}{\partial y} - \frac{\partial\Omega}{\partial r_2}\cdot\frac{\partial r_2}{\partial y} = \frac{A_1}{r_1^3}\cdot y + \frac{A_2}{r_2^3}\cdot y,$$

$$q_z = -\frac{\partial\Omega}{\partial z} = -\frac{\partial\Omega}{\partial r_1}\cdot\frac{\partial r_1}{\partial z} - \frac{\partial\Omega}{\partial r_2}\cdot\frac{\partial r_2}{\partial z}$$
$$= \frac{A_1}{r_1^3}\cdot(z-m) + \frac{A_2}{r_2^3}(z+m).$$

Daraus ergeben sich die Werte:

$$(84_1)\quad \begin{cases} \frac{\partial q_x}{\partial x} = \frac{A_1}{r_1^5}\cdot(r_1^2 - 3x^2) + \frac{A_2}{r_2^5}\cdot(r_2^2 - 3x^2), \\ \frac{\partial q_y}{\partial y} = \frac{A_1}{r_1^5}\cdot(r_1^2 - 3y^2) + \frac{A_2}{r_2^5}\cdot(r_2^2 - 3y^2), \\ \frac{\partial q_z}{\partial z} = \frac{A_1}{r_1^5}\cdot\left(r_1^2 - 3(z-m)^2\right) + \frac{A_2}{r_2^5}\cdot\left(r_2^2 - 3(z+m)^2\right) \end{cases}$$

und

$$(84_2)\quad \begin{cases} \frac{\partial q_z}{\partial y} = \frac{\partial q_y}{\partial z} = -3\frac{A_1}{r_1^5}\cdot y\cdot(z-m) - 3\frac{A_2}{r_2^5}\cdot y\cdot(z+m), \\ \frac{\partial q_x}{\partial z} = \frac{\partial q_z}{\partial x} = -3\frac{A_1}{r_1^5}\cdot(z-m).x - 3\frac{A_2}{r_2^5}\cdot(z+m).x, \\ \frac{\partial q_y}{\partial x} = \frac{\partial q_x}{\partial y} = -3\frac{A_1}{r_1^5}\cdot x\cdot y - 3\frac{A_2}{r_2^5}\cdot x\cdot y. \end{cases}$$

Indem man abermals die Beziehungen (83) berücksichtigt, erhält man aus (84) für die beiden verschiedenartigen Bestandteile von f:

$$
(85_1)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial q_x}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial q_y}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial q_z}{\partial z}\right)^2 \\
&\quad = \frac{A_1^2}{r_1^{10}} \cdot \left\{3 r_1^4 - 6 r_1^4 + 9\left(x^4 + y^4 + (z-m)^4\right)\right\} \\
&\quad + \frac{A_2^2}{r_2^{10}} \cdot \left\{3 r_2^4 - 6 r_2^4 + 9\left(x^4 + y^4 + (z+m)^4\right)\right\} \\
&\quad + \frac{2 A_1 \cdot A_2}{r_1^5 \cdot r_2^5} \cdot \left\{3 r_1^2 r_2^2 - 3 r_2^2 r_1^2 - 3 r_1^2 r_2^2 \right. \\
&\qquad\qquad \left. + 9\left(x^4 + y^4 + (z^2 - m^2)^2\right)\right\}
\end{aligned}
\right.
$$

und

$$
(85_2)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\frac{1}{2}\left(\frac{\partial q_z}{\partial y} + \frac{\partial q_y}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial q_x}{\partial z} + \frac{\partial q_z}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial q_y}{\partial x} + \frac{\partial q_x}{\partial y}\right)^2 \\
&\quad = 18 \frac{A_1^2}{r_1^{10}} \cdot \left\{y^2 (z-m)^2 + (z-m)^2 x^2 + x^2 y^2\right\} \\
&\quad + 18 \frac{A_2^2}{r_2^{10}} \cdot \left\{y^2 (z+m)^2 + (z+m)^2 x^2 + x^2 y^2\right\} \\
&\quad + \frac{36 A_1 \cdot A_2}{r_1^5 \cdot r_2^5} \cdot \left\{y^2 (z^2 - m^2) + (z^2 - m^2) x^2 + x^2 y^2\right\}.
\end{aligned}
\right.
$$

Jetzt sind drei weitere Relationen heranzuziehen, die leicht aus (83) folgen:

$$
(86_1)\quad x^4 + y^4 + (z-m)^4 + 2\left\{y^2 (z-m)^2 + (z-m)^2 x^2 + x^2 y^2\right\} = r_1^4,
$$

$$
(86_2)\quad x^4 + y^4 + (z+m)^4 + 2\left\{y^2 (z+m)^2 + (z+m)^2 x^2 + x^2 y^2\right\} = r_2^4,
$$

sowie

$$
(86_3)\quad \left\{
\begin{aligned}
&r_1^2 . r_2^2 = x^4 + y^4 + (z^2 - m^2)^2 \\
&\qquad + 2\left\{y^2 (z^2 + m^2) + (z^2 + m^2) x^2 + x^2 y^2\right\}, \\
&\text{oder} \\
&x^4 + y^4 + (z^2 - m^2)^2 + 2\left\{y^2 (z^2 - m^2) + (z^2 - m^2) x^2 + x^2 y^2\right\} \\
&\qquad = r_1^2 . r_2^2 - 4 m^2 . \varrho^2,
\end{aligned}
\right.
$$

wobei $\varrho^2 = x^2 + y^2$ ist. Dann bleibt

$$
(87)\quad f = f_1 + f_2 + f_3,
$$

die einzelnen Teile sind

$$
(87_1)\quad f_1 = \frac{6 K . A_1^2}{r_1^6},
$$

$$
(87_2)\quad f_2 = \frac{6 K . A_2^2}{r_2^6},
$$

$$
(87_3)\quad f_3 = \frac{12 K . A_1 . A_2 . (r_1^2 . r_2^2 - 6 m^2 . \varrho^2)}{r_1^5 . r_2^5}.
$$

§ 19. Prüfung des Coulombschen Gesetzes.

Soll nun festgestellt werden, ob dieser Wert (87) der potentiellen Energie f das Coulombsche Gesetz liefert, so muß man die gesamte Energie des Systems berechnen, also f über den ganzen unendlichen Raum integrieren, und dann die Entfernung $2m$ der Kugelmittelpunkte als variabel auffassen. Wie man unmittelbar sieht, werden f_1 und f_2 davon nicht berührt; sie entsprechen eben dem Anteil der Energie, der sich ergeben würde, wenn nur eins der beiden Elektronen vorhanden wäre, in Übereinstimmung mit dem in § 16 gefundenen Werte (79). Infolgedessen ist die Rechnung nur für den von der Entfernung $2m$ abhängigen Bestandteil

$$(88) \qquad \int d\tau . f_3 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx . dy . dz . f_3$$

durchzuführen.

Wegen der Symmetrie um die z-Achse empfiehlt es sich, Zylinderkoordinaten zu benutzen, also

$$z$$
$$\varrho = \sqrt{x^2 + y^2},$$
$$\chi = \operatorname{arctg} \frac{y}{x},$$

so daß man zu berechnen hat

$$(89) \qquad \int d\tau . f_3 = \int_0^{2\pi} d\chi \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_0^{\infty} d\varrho . \varrho . f_3 .$$

Die χ-Integration, von $\chi = 0$ bis $\chi = 2\pi$, kann man sogleich ausführen, sie liefert den Faktor 2π. Durch die Erwägung, daß man wegen der Symmetrie in bezug auf die Ebene $z = 0$ anstatt einmal von $z = -\infty$ bis $z = +\infty$ besser zweimal von $z = 0$ bis $z = +\infty$ integriert, bekommt man noch einmal den Faktor 2, im ganzen tritt also 4π heraus. Indem man alsdann für das Produkt $r_1 . r_2$ den mit (86_3) identischen Wert

$$r_1 . r_2 = \sqrt{(x^2 + y^2 + z^2 + m^2)^2 - 4m^2 z^2}$$

einsetzt und $\int d\tau . f_3$ gemäß (87_3) in seine Teilintegrale J_1 und J_2 zerlegt, erhält man

$$(90)\qquad \int d\tau . f_3 = 4\pi . 12 . K . A_1 . A_2 . \{J_1 + J_2\},$$

$$(90_1)\qquad J_1 = \int_0^\infty dz \int_0^\infty d\varrho \frac{\varrho}{\sqrt{(\varrho^2 + z^2 + m^2)^2 - 4m^2 z^2}^3},$$

$$(90_2)\qquad J_2 = -6m^2 . \int_0^\infty dz \int_0^\infty d\varrho \frac{\varrho^3}{\sqrt{(\varrho^2 + z^2 + m^2)^2 - 4m^2 z^2}^5}.$$

Für die weitere Auswertung liegt es nahe, die Substitution zu benutzen:

$$(91)\qquad \varrho^2 + z^2 + m^2 = v.$$

Sie ergibt für die Differentiale

$$2 . \varrho . d\varrho = dv$$

und für die Grenzen

$$\varrho = 0 \qquad v = z^2 + m^2,$$
$$\varrho = \infty \qquad v = \infty,$$

so daß zunächst das kompliziertere Integral J_2 übergeht in

$$J_2 = -3m^2 \int_0^\infty dz . \left\{ \int_{z^2+m^2}^\infty \frac{v . dv}{\sqrt{v^2 - 4m^2 z^2}^5} - (z^2 + m^2) . \int_{z^2+m^2}^\infty \frac{dv}{\sqrt{v^2 - 4m^2 z^2}^5} \right\}.$$

Das erste v-Integral kann man vollständig, das zweite teilweise integrieren; dabei tritt überall im Nenner die Zahl 3 auf, die sich gegen die vor dem ganzen Ausdruck stehende 3 wegheben läßt. Dann bleibt:

$$J_2 = -m^2 . \int_0^\infty dz . \left\{ - \left[\frac{1}{\sqrt{v^2 - 4m^2 z^2}^3} \right]_{v = z^2 + m^2}^{v = \infty} \right.$$
$$\left. + (z^2 + m^2) . \left[\frac{1}{v} \cdot \frac{1}{\sqrt{v^2 - 4m^2 z^2}^3} \right]_{v = z^2 + m^2}^{v = \infty} \right\}$$
$$- m^2 . \int_0^\infty dz . (z^2 + m^2) . \int_{z^2 + m^2}^\infty \frac{dv}{v^2 . \sqrt{v^2 - 4m^2 z^2}^3}.$$

Für die obere Grenze $v = \infty$ oder $\varrho = \infty$ wird jede der beiden eckigen Klammern für sich Null; für die untere Grenze $v = z^2 + m^2$ hebt sich bei der zweiten eckigen Klammer v im Nenner gegen $z^2 + m^2$ im Zähler, die beiden eckigen Klammern werden also entgegengesetzt gleich und fallen gegeneinander weg. Der Rest ist

$$(92) \qquad J_2 = - m^2 \int_0^\infty dz \,.\, (z^2 + m^2) \,.\, \int_{z^2+m^2}^\infty \frac{dv}{v^2 \,.\, \sqrt{v^2 - 4\, m^2 z^2}^3} \,.$$

Schreibt man hierzu den Wert, den J_1 (Gleichung 90_1) durch die Substitution (91) annimmt,

$$(93) \qquad J_1 = \tfrac{1}{2} \int_0^\infty dz \,.\, \int_{z^2+m^2}^\infty \frac{dv}{\sqrt{v^2 - 4\, m^2 z^2}^3} \,,$$

so erhebt sich die Frage, ob es nicht möglich sein wird, die beiden Integranden von J_1 und J_2 in eine Beziehung zueinander zu bringen. Das geschieht durch die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{1}{v} \cdot \frac{1}{\sqrt{v^2 - 4\, m^2 z^2}}\right) = - \frac{1}{v^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{v^2 - 4\, m^2 z^2}} - \frac{1}{\sqrt{v^2 - 4\, m^2 z^2}^3}$$

$$= - \frac{2}{\sqrt{v^2 - 4\, m^2 z^2}^3} + \frac{4\, m^2 z^2}{v^2 \,.\, \sqrt{v^2 - 4\, m^2 z^2}^3}$$

oder, anders geordnet:

$$m^2 \,.\, \int_{z^2+m^2}^\infty \frac{dv}{v^2 \sqrt{v^2 - 4\, m^2 z^2}^3} = \frac{1}{2} \cdot \left\{ \frac{1}{2\, z^2} \cdot \left[\frac{1}{v} \cdot \frac{1}{\sqrt{v^2 - 4\, m^2 z^2}}\right]_{v=z^2+m^2}^{v=\infty} + \frac{1}{z^2} \cdot \int_{z^2+m^2}^\infty \frac{dv}{\sqrt{v^2 - 4\, m^2 z^2}^3} \right\} .$$

Führt man diesen Wert in (92) ein, so geht J_2 über in

$$(94) \quad \left\{ \begin{aligned} J_2 = - \frac{1}{2} \int_0^\infty dz \,.\, \Bigg\{ & \frac{z^2 + m^2}{2\, z^2} \cdot \left[\frac{1}{v} \cdot \frac{1}{\sqrt{v^2 - 4\, m^2 z^2}}\right]_{v=z^2+m^2}^{v=\infty} \\ & + \left(1 + \frac{m^2}{z^2}\right) \cdot \int_{z^2+m^2}^\infty \frac{dv}{\sqrt{v^2 - 4\, m^2 z^2}^3} \Bigg\} . \end{aligned} \right.$$

Jetzt kann man in der Tat J_1 und J_2 in den Formen (93) und (94) zusammenfassen. Indem man zugleich das letzte v-Integral ausführt gemäß der Beziehung

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{v}{\sqrt{v^2-4m^2z^2}}\right)=\frac{1}{\sqrt{v^2-4m^2z^2}}-\frac{v^2}{\sqrt{v^2-4m^2z^2}^3}=-\frac{4m^2z^2}{\sqrt{v^2-4m^2z^2}^3}$$

oder, anders geschrieben:

$$m^2\cdot\int\limits_{z^2+m^2}^{\infty}\frac{dv}{\sqrt{v^2-4m^2z^2}^3}=-\frac{1}{4z^2}\cdot\left[\frac{v}{\sqrt{v^2-4m^2z^2}}\right]_{v=z^2+m^2}^{v=\infty}$$

erhält man als Gesamtergebnis der v-Integration:

$$(95)\quad\begin{cases}J_1+J_2=-\dfrac{1}{4}\displaystyle\int\limits_{z=0}^{z=\infty}\frac{dz}{z^2}\cdot\Bigg\{(z^2+m^2)\cdot\left[\frac{1}{v}\cdot\frac{1}{\sqrt{v^2-4m^2z^2}}\right]_{v=z^2+m^2}^{v=\infty}\\ \qquad\qquad-\dfrac{1}{2z^2}\cdot\left[v\cdot\dfrac{1}{\sqrt{v^2-4m^2z^2}}\right]_{v=z^2+m^2}^{v=\infty}\Bigg\}.\end{cases}$$

Für die obere Grenze $v=\infty$ wird die erste eckige Klammer Null, die zweite gleich $+1$; für die untere Grenze wird v als Divisor bzw. als Faktor einfach gleich z^2+m^2, die Wurzel gleich dem absoluten Betrage von z^2-m^2, d. h. für $z<m$ gleich m^2-z^2, für $z>m$ gleich z^2-m^2. Infolgedessen muß man bezüglich der z-Integration das ganze J_1+J_2 in zwei Teile zerlegen

$$(96)\qquad J_1+J_2=(J_1+J_2)_{\mathrm{I}}+(J_1+J_2)_{\mathrm{II}},$$

von denen der erste die Integration von 0 bis m, der zweite von m bis ∞ darstellt, und die einzeln lauten:

$$(J_1+J_2)_{\mathrm{I}}=-\frac{1}{4}\int\limits_{z=0}^{z=m}\frac{dz}{z^2}\cdot\left\{-\frac{1}{m^2-z^2}-\frac{1}{2z^2}\cdot\left(1-\frac{z^2+m^2}{m^2-z^2}\right)\right\},$$

$$(J_1+J_2)_{\mathrm{II}}=-\frac{1}{4}\int\limits_{z=m}^{z=\infty}\frac{dz}{z^2}\cdot\left\{-\frac{1}{z^2-m^2}-\frac{1}{2z^2}\cdot\left(1-\frac{z^2+m^2}{z^2-m^2}\right)\right\}.$$

Indem man in den inneren Klammern den Addenden 1 auf gleichen Nenner mit dem daneben stehenden Bruche bringt, bekommt man

$$(J_1 + J_2)_{\rm I} = -\frac{1}{4}\int\limits_{z=0}^{z=m}\frac{dz}{z^2}\cdot\left\{-\frac{1}{m^2-z^2}+\frac{1}{m^2-z^2}\right\},$$

$$(J_1 + J_2)_{\rm II} = -\frac{1}{4}\int\limits_{z=m}^{z=\infty}\frac{dz}{z^2}\cdot\left\{-\frac{1}{z^2-m^2}+\frac{m^2}{z^2.(z^2-m^2)}\right\}$$

oder

$$(J_1 + J_2)_{\rm I} = 0,$$

$$(J_1 + J_2)_{\rm II} = -\frac{1}{4}\int\limits_{z=m}^{z=\infty}\frac{dz}{z^4}\cdot\frac{-z^2+m^2}{z^2-m^2} = +\frac{1}{4}\int\limits_{z=m}^{z=\infty}\frac{dz}{z^4}.$$

Mithin wird das ganze $(J_1 + J_2)$ nach Ausführung auch der z-Integration

(97) $$J_1 + J_2 = \left[-\frac{1}{12\,z^3}\right]_{z=m}^{z=\infty} = +\frac{1}{12\,m^3}$$

und das gesuchte Integral $\int d\tau . f_3$, wenn man diesen Wert (97) in (90) einsetzt:

(98) $$\int d\tau . f_3 = \frac{4\pi . K . A_1 . A_2}{m^3}$$

oder auch, indem man den Abstand $2\,m$ der Kugelmittelpunkte hineinbringt:

(99) $$\int d\tau . f_3 = \frac{32\pi . K . A_1 . A_2}{(2\,m)^3}.$$

Jetzt ist die Entscheidung möglich. Läßt man in bekannter Weise die Entfernung $2\,m$ der beiden Kügelchen um $\delta(2\,m)$ abnehmen, so wächst $\int d\tau . f_3$ um

(100) $$\delta\int d\tau . f_3 = \frac{96\pi . K . A_1 . A_2}{(2\,m)^4}.\delta(2\,m).$$

Der mit $\delta(2\,m)$ multiplizierte Ausdruck muß die ponderomotorische Kraft darstellen. Die mechanische Theorie liefert also in der Tat eine ponderomotorische Kraft; aber diese ponderomotorische Kraft ist der *vierten* Potenz der Entfernung $2\,m$ umgekehrt proportional, und das stimmt mit dem durch die Erfahrung bestätigten Coulombschen Gesetze nicht überein.

Mithin entspricht auch diese mechanische Theorie wie alle ihre Vorgängerinnen nicht der Wirklichkeit, sie muß aufgegeben werden.

§ 20. Schluß.

Um die Tragweite dieses Ergebnisses zu erkennen, muß man auf die frühere Untersuchung zurückgreifen. Das frühere Ergebnis, das hier gebraucht wird, findet sich in der Mitte von § 2 und lautet:

> Für jeden Versuch einer mechanischen Erklärung der elektrischen Erscheinungen ist die Annahme des Weltäthers unumgänglich.

Jetzt tritt das neue Ergebnis hinzu:

> Die Hypothese, der reine Weltäther außerhalb der ponderablen Materie habe die Eigenschaften eines Kontinuums, ist undurchführbar.

Versucht man, beide Resultate positiv auszudrücken und zusammenzufassen, so gelangt man etwa zur folgenden Formulierung:

> *Der Dualismus Mechanik—Elektrodynamik, bis zu dem es die Physik heutzutage gebracht hat, läßt sich durch eine mechanische Erklärung der elektrischen Erscheinungen, wenn überhaupt, nur unter der Bedingung in einen physikalischen Monismus verwandeln, daß man die Hypothese zuläßt: Der reine Weltäther außerhalb der ponderablen Materie ist im ganzen Weltall diskontinuierlich konstituiert.*

Eine Tatsache muß man ausdrücklich hervorheben: Positives weiß man von solchen hypothetischen „Ätheratomen" gar nichts. Nur eine einzige Beschränkung ist freilich selbstverständlich, wenn man sich einmal zu der neuen Hypothese entschließt: Sie können unter keinen Umständen die Atome der ponderablen Materie an Größe erreichen, müssen im Gegenteil viel kleiner angenommen werden als die kleinsten Teilchen der Materie, die mit elektrischen Ladungen behaftet auftreten. Irgend eine positive Tatsache aber, die als Stütze für die Hypothese der Existenz von „Ätheratomen" dient oder dienen könnte, gibt es weder in der Elektrodynamik noch in irgend einem anderen Gebiete der Physik. Die neue Hypothese gründet sich einzig und allein auf die neue Erkenntnis, daß die auf den Weltäther angewiesene mechanische Erklärung der elektrischen Erschei-

nungen mit einem kontinuierlichen reinen Weltäther unmöglich ist.

Schon früher[1]) sind die großen Schwierigkeiten angedeutet worden, die sich erheben, sobald man den diskontinuierlichen reinen Weltäther einer ähnlichen mathematischen Behandlung zu unterwerfen versucht, wie sie bei dem als kontinuierlich angenommenen reinen Äther möglich gewesen und nunmehr bis zum Ende durchgeführt ist. Grundlegende Bedeutung für alle Versuche einer mechanischen Erklärung der Elektrodynamik durch einen in diskrete Teilchen zerfallenden Weltäther hat eine Erkenntnis, deren mathematische Darstellung sich zuerst in dem bekannten Werke von Hrn. Poincaré findet.[2]) Hrn. Poincarés Untersuchung geht aus vom Hamiltonschen Prinzip; hier genügt es, ihr Resultat anzuführen, das man gewöhnlich folgendermaßen formuliert:

> „Wenn eine Erscheinung eine vollständige mechanische Erklärung zuläßt, so wird sie auch noch eine unbeschränkte Anzahl anderer Erklärungen zulassen, welche ebensogut von allen durch das Experiment enthüllten Einzelheiten Rechenschaft ablegen."

Die Vieldeutigkeit, die in diesem Satze zum Ausdruck gebracht wird, kann man sich auf sehr einfache Weise verständlich machen. Angenommen, in irgend einer der sechs Gattungen der Undulations- oder Äthertheorien sei eine exakt durchführbare Theorie mit diskontinuierlichem reinen Äther gefunden, der *möglichst einfache* Annahmen über die physikalische Beschaffenheit usw. der diskreten Teilchen zugrunde liegen. Dann sagt der Poincarcésche Satz, daß man aus dieser einen beliebig viele andere ebenfalls die Wirklichkeit exakt wiedergebende mechanische Theorien ableiten kann, indem man den Mechanismus durch einen *komplizierteren* ersetzt, und die unendlich große Anzahl von Möglichkeiten kommt dadurch zustande, daß nach der Seite der größeren Komplikationen hin keine Grenze angegeben werden kann. Mithin ist jene Viel-

---

1) H. Witte, l. c. p. 216ff.

2) H. Poincaré, Elektrizität und Optik, Deutsche Übersetzung von W. Jaeger und E. Gumlich, 1. p. 8ff. Berlin 1891.

deutigkeit tatsächlich auf einfache Weise in der Sache selbst begründet.

Sie erklärt nun auch die Schwierigkeiten, denen man begegnet, wenn man eine systematische Behandlung versucht. Sobald man diskrete Teilchen einführt, werden die allgemeinen Schlußweisen hinfällig, die beim kontinuierlichen reinen Äther überall als Ausgangspunkt benutzt werden konnten; es erweist sich als unmöglich, die Fülle der von vornherein in jeder der sechs Gattungen (4) bis (9) denkbaren mechanischen Theorien mit diskontinuierlichem reinem Äther auf endliche Kreise zu beschränken, so daß man das weitere Problem, durch allmähliches Aussondern von Gruppen und Gattungen, die der Wirklichkeit nicht entsprechen, und immer engeres Zusammenziehen der übrig bleibenden Kreise den wirklichen Bau des diskontinuierlichen reinen Äthers zu finden, ganz dahingestellt sein lassen muß.

Infolgedessen bleibt, wenn man das Problem des diskontinuierlichen reinen Weltäthers angreifen will, nichts weiter übrig, als daß man *probierend* vorgeht. Immerhin wird man dabei einen gewissen, wenn auch der Natur der Sache nach eben nicht systematisch-erschöpfenden Plan zugrunde zu legen vermögen. Man könnte daran denken, zunächst in jeder der sechs Gattungen (4) bis (9) eine gewisse endliche Anzahl von Haupttypen denkbarer Theorien aufzustellen, die sich durch möglichste Einfachheit in den Grundannahmen auszeichnen. Etwa so:

Gruppe (1): Die diskreten Teilchen sind starre Kugeln, die Kräfte zwischen den Kugeln sind Fernkräfte und hängen nur von den Entfernungen der Kugelmittelpunkte voneinander ab;

Gruppe (2): Die diskreten Teilchen sind deformierbare Kugeln, für die Kräfte dieselbe Annahme wie unter (1);

Gruppe (3): Die diskreten Teilchen sind Würfel, Kräfte wie oben usw. usw.

Zuletzt würde nach einer endlichen Anzahl n von Gruppen stets eine Gruppe $(n+1)$ bleiben, die den Rest von denkbaren, ähnlich zu bildenden, einfachen Theorien umfaßt, weil man eben nicht nach einem deduzierten System einteilen kann,

sondern aufs Geratewohl unter den unendlich vielen Möglichkeiten gewisse herausgreifen muß.

Bei der Untersuchung würde man nun an den Poincaréschen Satz zu denken haben. Geht es in irgend einer der $(n + 1)$ Gruppen mit den zugrunde gelegten einfachen Voraussetzungen nicht, dann wird man bei einem Teil der Grundhypothesen kompliziertere Voraussetzungen einführen (im obigen Beispiel etwa für die Kräfte zwischen den Teilchen: zunächst die Kräfte noch Fernkräfte, nur komplizierter, sodann *ein* Zwischenmedium, zwei, drei usw.). So würde immer die Hoffnung bleiben, daß, wenn bei irgend einem gewissen Grade y an Komplikation das Ziel noch nicht erreicht ist, man doch durch Erhöhung der Kompliziertheit schließlich einmal an die Grenze gelange, bei der die Bewegungsgleichungen usw. des Äthers *genau* „von allen durch das Experiment enthüllten Einzelheiten Rechenschaft ablegen". Ist man aber so weit gekommen, dann würde ja stets jenseits dieser Grenze eine unendliche Menge noch komplizierterer Möglichkeiten bleiben, im Vergleich zu denen die endlich gefundene Theorie dann schließlich jederzeit noch als relativ einfach betrachtet werden müßte.

Indessen kann man nun zunächst nicht im geringsten voraussehen, *wieviel* weitere Grade von Kompliziertheit man zu dem vorhin angenommenen Grade y würde hinzufügen müssen, d. h. wo eben diese Grenze liegt, bei deren Überschreiten die Theorien anfangen, die Wirklichkeit exakt wiederzugeben. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sie sich in allen Gattungen und Gruppen im Unendlichen befindet. Mit anderen Worten: Es könnte sich auch trotz der unendlichen Anzahl von Möglichkeiten herausstellen, daß jegliche die wirklichen Erscheinungen an der ponderablen Materie *genau* liefernde Vorstellung über Zahl, Form usw. der Ätherpartikelchen, über den verbindenden Mechanismus usw. jenseits aller endlichen Grenzen liegt, daß also auch mit einem noch so komplizierten diskontinuierlichen reinen Weltäther die mechanische Erklärung bei jedem nur irgendwie denkbaren endlichen Grade von Kompliziertheit exakt unmöglich ist.

Doch sei jetzt von diesem äußersten Extrem abgesehen, das nur einmal angedeutet werden mußte, weil es eben doch

auch nicht geradezu als undenkbar bezeichnet werden darf. Es werde also angenommen, daß die Grenze im Endlichen liegt.

Auch dann bietet das Bewußtsein, man werde, von irgendwelchen verhältnismäßig einfachen, aber ungenügenden Annahmen ausgehend, durch wachsende Komplikation schließlich einmal zu dem wahren Weltäther gelangen, doch nur einen schwachen Trost, sobald die Grenze einigermaßen weit hinausliegt. Wie, wenn man zur Erklärung des einfachen konstanten Feldes einer elektrostatisch geladenen Kugel, das die Maxwell-Lorentzsche Elektrodynamik durch eine einzige Funktion $\varphi = D/r$ beschreibt, würde annehmen müssen, in jedem Ätherwürfelchen, dessen Kantenlänge einen gewissen Bruchteil eines Millimikrons beträgt, sitze ein mechanischer Motor von der Kompliziertheit einer Taschenuhr oder einer Wassermühle?

Aber man kann ja nicht voraussehen, ob die Sache so kompliziert werden müßte. Vielleicht ist die untere Grenze der Kompliziertheit doch einfacher. Soviel indessen bleibt unter allen Umständen bestehen: ganz einfach, nämlich so einfach wie bei einem Kontinuum, kann der Mechanismus nicht sein. Es handelt sich eben um *diskontinuierlichen* reinen Äther, und da gibt es dann notwendigerweise überall:

1. diskrete Teilchen, und
2. zwischen den Teilchen entweder ein bestimmtes Spiel von anziehenden bzw. abstoßenden Kräften oder mindestens ein Zwischenmedium von mehr oder weniger einfachem Bau.

(In der Tat arbeiten die wenigen bis jetzt in Angriff genommenen diskontinuierlichen Äthertheorien allesamt mit nichts weniger als einfachen Zwischenmedien in Gestalt von Zahnstangen, Zahnrädern oder elastischen Bändern und dergleichen mehr, oder auch mit Kreiseln innerhalb der diskreten Teilchen, womöglich je drei aufeinander senkrecht stehenden usw.)

So werde nun nur dasjenige Mindestmaß an Komplikation als erforderlich für die mechanische Erklärung der elektrischen Erscheinungen angenommen, welches durch die diskontinuierliche Struktur ohne weiteres gegenüber einem kontinuierlichen Medium bedingt wird.

Selbst dann erheben sich für den Physiker noch gewichtige Bedenken.

Bei der *ponderablen Materie* haben sich die Physiker daran gewöhnt, an einen diskontinuierlichen Aufbau zu glauben: Zerfall in Moleküle, Atome, Elektronen. Dort lag und liegt die Sache aber auch wesentlich anders. Eine große Anzahl verschiedenartiger physikalischer Erscheinungen hatte immer wieder auf dieselben Schlüsse geleitet, die Übereinstimmung erwies sich nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ als gut; immer neue Erscheinungen wurden gefunden, die sich nur durch die Annahme jenes diskontinuierlichen Aufbaues qualitativ begreifen ließen, und auch hier war immer wieder auch quantitative Übereinstimmung vorhanden. So kann man heutzutage bei der ponderablen Materie ohne jene Annahme eines diskontinuierlichen Aufbaues nicht auskommen, sie hat sich vielmehr als die bei weitem einfachste, ökonomischste Darstellungsweise der Erscheinungen erwiesen, indem sie eine gewaltige Fülle von Erscheinungen, die sonst durch lauter neue wesensverschiedene „Kräfte“ oder „Eigenschaften“ erklärt werden müßten, einheitlich darzustellen gestattet. Bei der ponderablen Materie haben sich also, der Not gehorchend, die Physiker allmählich mit Gedanken vertraut gemacht wie dem, daß in einem Fingerhut voll Stoff sehr viele Millionen mal so viel selbständige „Atome“ vorhanden sein müssen, wie das schärfste irdische Fernrohr Sterne im Weltenraume zählt; den *Weltäther* hingegen pflegten sie sich wohl allgemein als ein durchaus allenthalben gleichförmiges, im Gleichgewichtszustande ruhendes und überall streng kontinuierliches Medium vorzustellen, in welchem dann jene ponderable Materie als einzige Störung vorhanden sein sollte. Jetzt aber müßte man annehmen, daß nicht nur die schließlich geringen Mengen von Materie, die in den unendlichen Weltäther hier und da eingesprengt sind, eine diskontinuierliche Struktur haben; sondern der Weltäther selbst, der doch einen unendlich viel größeren Raum erfüllt, nämlich das ganze übrige Weltall, müßte überall und an jeder Stelle diskontinuierlich konstituiert sein. (Wozu dann noch weiter nach Analogie mit der ponderablen Materie neben verschiedenen anderen die interessante Frage kommt, ob man nicht vielleicht auch beim Äther in

dem sogenannten Gleichgewichts- oder Ruhezustand in Wahrheit einen verborgenen Bewegungszustand zu sehen hätte; ob also außer dem Zerfallen in diskrete Teilchen vielleicht auch gar noch die unaufhörliche, den Ruhezustand nur vortäuschende, verborgene *Bewegung* der Urbestandteile, welche die moderne Physik den Atomen der ponderablen Materie ja in ausgiebiger Weise zuschreibt, dem ganzen Weltall zugeschrieben werden müßte, jeder Zeit und in jedem Punkte des Raumes bis hin zu den fernsten Nebelflecken!)

Es ist das Postulat der möglichst großen *Ökonomie* in den naturwissenschaftlichen Begriffen, das hier den Ausschlag gibt. Jede Auflösung in diskontinuierliche Teilchen, jede Annahme von Unstetigkeiten, wo bisher durch stetige Größen (hier elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ und magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$ im reinen Äther[1]), bei der Wärmelehre z. B. Temperatur t usw.) beschrieben wurde, führt zunächst von einer ökonomischen Darstellung ganz erheblich ab. Lassen sich nun — wie bei der ponderablen Materie — viele früher für wesensverschieden gehaltene Erscheinungen dadurch zusammenfassen, so kann allerdings infolge dieser qualitativen Vereinfachungen die quantitative Komplizierung wieder so weit kompensiert werden, daß sogar schließlich die Einführung der diskreten Teilchen das Ökonomischere ist. Beim Äther ist das aber ganz anders. Hier handelt es sich nur um *eine*, wenn auch für sich unendlich mannigfaltige, jedoch physikalisch *einheitliche* Gruppe von Erscheinungen, die durch stetige Größen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ bzw. $\mathfrak{d}$ und $\mathfrak{h}$ bisher erschöpfend dargestellt wurde. Der einzige Grund, der die Hypothese eines diskontinuierlichen reinen Weltäthers stützt, ist der, daß man mit einem kontinuierlichen reinen Äther die elektrischen Erscheinungen nicht mechanisch erklären kann. Anderweitige Gründe für die Hypothese von Unstetigkeiten im reinen Weltäther sind weder in der Elektrodynamik noch sonst in irgend einem anderen Gebiete der Physik vorhanden, geschweige denn auch nur die geringsten Anhaltspunkte für bestimmte Annahmen über Zahl, Form usw. der hypothetischen Ätheratome. Es steht also weder in der

---

1) bzw. elektrische Erregung $\mathfrak{d}$ und magnetische Erregung $\mathfrak{h}$ (H. A. Lorentz).

Elektrodynamik noch auch in den anderen Gebieten der Physik ein Vorteil von der Einführung des diskontinuierlichen reinen Weltäthers zu erwarten, sondern allenthalben nichts als unabsehbar vermehrte Komplikationen. Infolgedessen verlangt das Prinzip der Ökonomie zurzeit — mag auch die einfachste mögliche diskontinuierliche Struktur des Weltäthers relativ noch so wenig kompliziert sein — daß man auf die Einführung des diskontinuierlichen reinen Weltäthers verzichtet.

Gibt man aber den diskontinuierlichen reinen Weltäther auf, so verzichtet man, wie bewiesen ist, auf den Weltäther überhaupt. Und den Weltäther überhaupt aufgeben, heißt auf die mechanische Erklärung der elektrischen Erscheinungen verzichten.

Das ist also die Folgerung, zu der diese Arbeit am Ende führt: Man muß auf die mechanische Erklärung der elektrischen Erscheinungen verzichten. Offenbar ein negatives Resultat. Es fragt sich: Hat dieses negative Ergebnis eine positive Bedeutung für die Zukunft der Physik?

Daß mit dem Verzicht auf die mechanische Erklärung der elektrischen Erscheinungen nicht auch zugleich der Gedanke an eine schließliche Überführung des physikalischen Dualismus Mechanik–Elektrodynamik in einen physikalischen Monismus aufgegeben wird, ist bekannt.

Bei jedem Dualismus (a, b) ergibt die Kombinationsrechnung *drei* Wege, auf denen sich die Monismusversuche vorwärts zu bewegen vermögen. Man kann 1.) versuchen, b durch a, sodann 2.) a durch b und 3.) beide durch ein drittes, z, zu erklären. Hier sind die drei Wege also:

1. Mechanische Erklärung der elektrischen Erscheinungen, kurz zu bezeichnen als „physikalischer Materialismus“;
2. Elektromagnetische Begründung der Mechanik, Elektrisierung der Physik oder „physikalischer Elektrizismus“;
3. Versuch, sowohl Mechanik als auch Elektrodynamik beide auf ein drittes „Urprinzip“ zurückzuführen.

Auf allen drei Wegen hat die jüngste Geschichte der Physik Vorstöße zu verzeichnen.

Was die Frage nach der Möglichkeit des physikalischen Materialismus anlangt, so ist diese durch das negative Resultat der vorliegenden Arbeit zu einem gewissen Abschluß gebracht worden.

Inzwischen haben die Vorkämpfer der modernen Physik einen solchen Abschluß nicht erst abgewartet, sondern wegen des fortwährenden Fehlschlagens mechanischer Erklärungsversuche die Maxwellsche Elektrodynamik weiter ausgebaut ohne Rücksicht auf die Möglichkeit einer mechanischen Deutung, lediglich von dem Bestreben geleitet, neu entdeckten Erscheinungen gerecht zu werden. In der Tat erwiesen sich die neuen, von der Möglichkeit einer mechanischen Interpretation sich immer weiter entfernenden Vorstellungen als besser geeignet zur Darstellung der bekannten und zur Entdeckung von neuen Erscheinungen. So mußte die Physik, wenn sie ihr Streben nach einem Monismus nicht aufgeben wollte, allmählich auf den Weg des physikalischen Elektrizismus gelangen, der zuerst von Hrn. W. Wien beschritten wurde.[1] Auf diesem Wege ist in der Tat bereits eine merkliche Annäherung an das Ziel, den physikalischen Monismus, erfolgt.

Auf dem dritten Wege liegt bisher nur ein einziger wissenschaftlich begründeter Versuch vor, die Energetik. Indessen darf bei allem theoretischen Interesse, das dieses Unternehmen weckt, doch als zugestanden angesehen werden, daß für absehbare Zeit die Energetik an praktischer Bedeutung gegenüber dem, was auf den beiden anderen Wegen vorliegt, nicht in Betracht kommt. Überdies bleibt der Energetik unbenommen, das Resultat der vorliegenden Arbeit in ihrem Sinne zu verwerten.

Die beiden ersten Wege: Physikalischer Materialismus, physikalischer Elektrizismus, sind es also, die für den Versuch eines physikalischen Monismus heutzutage miteinander in Wettbewerb stehen.

Soll man nun die *positive Förderung* in Worte fassen, die die Monismusversuche durch diese Arbeit erfahren, so kann man sie dahin formulieren: Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit schließt eine neue Ermutigung für die Versuche in

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 5. p. 501 ff. 1901.

sich, die Mechanik elektrodynamisch zu begründen, also auf dem Wege des physikalischen Elektrizismus den physikalischen Monismus zu gewinnen.

Ein Fortschreiten auf dem neuen Wege leistet die Untersuchung freilich nicht. Indessen liegt in dem Beweise, daß der andere Weg ungangbar wird, ebenfalls eine Bestätigung dafür, daß man sich jetzt auf dem richtigeren Wege befindet, und ein neuer Grund für die Hoffnung, er werde zum Ziele führen.

Dies ist das positive Ergebnis der vorliegenden Arbeit.

Der Abschluß wäre unvollständig, wenn nicht noch auf einen *Einwand* eingegangen würde, der des öfteren, bei den verschiedensten Anlässen, erhoben worden ist und gegen den es diese Formulierung des Ergebnisses von vornherein zu sichern gilt.

In zwei Formen ist der Einwand aufgetreten, erstens negierend, allgemein gehalten, und zweitens in Gestalt einer bestimmten positiven Behauptung.

Der allgemeinere, *negative* Einwand lautet: Damit man zu einem wirklichen Monismus gelangt, genügt die Zurückführung auf irgend eine Naturkraft in keiner Weise. Die Hauptsache ist übersehen. Es ist ja unbedingt erforderlich, daß man das „Wesen“ dieser letzten Naturkraft kennt, die den Kern der Natur bilden soll. Und das ist eben bei der Elektrizität nicht der Fall, ihr Wesen ist ein uns völlig unbekanntes x. Und daraus folgt ganz offenbar, daß man sich bei dem physikalischen Elektrizismus unmöglich auf dem richtigen Wege befindet.

Was es mit diesem vielberufenen, angeblich unbekannten „Wesen“ der Elektrizität auf sich hat, zeigt sich, wenn man sich gegenwärtig hält, was die Physik bei den *anderen* „Naturkräften“ unter dem „Wesen“ verstanden hat.

Bei dem physikalischen Pluralismus, wie er zuerst vorhanden war, hatte man, während Raum und Zeit immer unabhängige Variabele waren und sind, eine sehr große Anzahl von abhängigen Variabeln, durch welche die beobachteten Erscheinungen dargestellt wurden. Die abhängigen Variabeln sind ungerichtete oder gerichtete Größen, die sinnlich Wahr-

genommenes zahlenmäßig zu messen und sinnlich Wahrnehmbares zahlenmäßig vorherzusagen gestatten. Gemäß den einzelnen Gebieten, welche die pluralistische Physik unterschied, bildeten sie eine endliche Anzahl von Gruppen. So hatte man eine Gruppe $a_1, a_2, \ldots a_\lambda$, etwa die Variabeln der Elastizitätstheorie; sodann eine zweite $b_1, b_2, \ldots b_\mu$, etwa die Variabelen des Galvanismus; eine dritte $c_1, c_2, \ldots c_\nu$, etwa die Akustik usw. Die Antwort auf die Frage nach dem „Wesen" einer Erscheinungsgruppe erhielt man dann jedesmal durch eine der in der Folgezeit eintretenden Herabminderungen des Pluralismus. Beispielsweise: Der Pluralismus wird um einen Grad erniedrigt, indem c auf a zurückgeführt wird; in Worten: das Wesen des Schalles ist die Elastizität. So geht das weiter. Aber naturgemäß nicht ohne eine Grenze. Sie wird erreicht, wenn der letzte Schritt, vom Dualismus zum Monismus, geschieht. Da das „Wesen" einer Naturkraft in der Zurückführung auf eine andere besteht, muß zuletzt eine bleiben, die kein Wesen mehr hat.

Soviel über jene allgemeinere, rein negierende Behauptung, der physikalische Elektrizismus sei unmöglich der richtige Weg, weil man das „Wesen" der zuletzt bleibenden Naturkraft nicht kenne.

Damit sollte die Sache eigentlich erledigt sein. Indessen haben bis zum heutigen Tage die Stimmen noch nicht zum Schweigen kommen wollen, die über jene negative Behauptung noch hinausgehen. Es wird *positiv* behauptet: Es gibt ja aber ganz offenbar ein Gebiet der Physik, dessen Wesen wir kennen. Das ist die Mechanik. Dort wird alles auf den Stoff zurückgeführt, dieser ist der „Träger" der beobachteten Erscheinungen; da wissen wir also ganz genau, was der „Kern" der Erscheinungen ist . . . Und damit ist ja alles weitere selbstverständlich: Unbedingt überall mechanische Erklärung! und wenn in jedem Kubikmillimikron Weltäther Quintillionen von Ätheratomen sitzen müßten und jedes einzelne Atom komplizierter sein als eine Eisenbahnlokomotive — unter allen Umständen mechanisch erklären, denn da stehen wir a priori auf festem Boden, da kennen wir den Kern der Erscheinungen, das Innere der Natur!

So gelangt man, wie man sieht, gerade auf den anderen

von den beiden Wegen, die miteinander in Wettbewerb stehen: auf den Weg des physikalischen Materialismus, den diese Arbeit, auf aposteriorischer Einsicht fußend, als ungangbar nachgewiesen zu haben überzeugt war.

Was nun diesen positiven, aprioristisch begründeten Einwand anbetrifft, so wird an diesem Orte der Hinweis auf die bekannten kritischen Untersuchungen genügen, die insbesondere von Mach angestellt worden sind.[1])

Es ist eine Täuschung, wenn man meint, die Mechanik sei uns irgendwie vertrauter. Alles, was der Physiker beobachtet, mißt, vorausberechnet, sind nur Maße für sinnlich wahrgenommenes, wie übrigens schon oben beim physikalischen Pluralismus angemerkt wurde. Der sogenannte Stoff, der „Träger" der Eigenschaften findet sich in Wahrheit unter diesen Maßgrößen nirgends. In der ganzen Mechanik kommt man nirgendwo mit der Erfahrung in Widerspruch, wenn man rundweg behauptet: der sogenannte „Träger" der Erscheinungen existiert überhaupt nicht, er ist lediglich eine Fiktion. Was existiert, sind abgesehen von den wahrnehmenden Subjekten nur die Eindrücke selbst, die von jenen Subjekten wahrgenommen werden. Die wahrnehmenden Subjekte sind imstande, die erfahrenen Eindrücke zu messen und spätere Eindrücke vorauszuberechnen; das ist alles. Was darüber hinaus von angeblicher Vertrautheit mit dem „Träger" der Eigenschaften behauptet, und alles, was aus solchen Behauptungen gefolgert wird, ist aprioristische Spekulation und für den Physiker wertlos.

Nur die Feststellung dieser Tatsache ist es übrigens, um die es sich hier handelt. Daß von der psychologischen Seite betrachtet die weite Verbreitung jener unrichtigen Fiktionen verständlich ist, kann ja nicht bestritten werden.[2]) Teils althergebrachte Anschauungen, teils Infektionen von der Naturphilosophie her, im weitesten Sinne des Wortes genommen,

---

1) E. Mach, Populär-wissenschaftliche Vorlesungen, Leipzig 1897. p. 200ff.; Erkenntnis und Irrtum, Leipzig 1905. p. 10ff.; ferner: Die Mechanik in ihrer Entwickelung, Leipzig, Brockhaus usw.

2) Vgl. u. a. die kritischen Ausführungen von E. Lecher, Mechanische oder elektrische Naturauffassung (Gemeinverständlicher Vortrag), Himmel und Erde **22**. p. 145ff. 1907.

sind es, die derartigen aprioristischen Urteilen über eine angebliche Sonderstellung der Mechanik und damit auch des physikalischen Materialismus Vorschub geleistet haben. Dies ist ein Kapitel, über das sich noch vieles hinzufügen ließe, indessen fehlt für eine ausführliche Darstellung solcher Dinge hier der Raum.

Für die physikalische Seite des Einwandes kommt nur in Betracht die Erkenntnis, daß jene mit der Miene der aprioristischen Gewißheit vorgetragenen Meinungsäußerungen hinfällig sind.

Man hat also wirklich, wenn sich der physikalische Elektrizismus durchführen läßt, einen physikalischen Monismus, der durchaus auf festen Füßen steht. Man wird dann eben nicht mehr fragen: Was „ist" denn nun eigentlich die elektrische Feldstärke $\mathfrak{d}$ in einem von ponderabler Materie und von Elektronen freien Raume? usw.; sondern man wird sich solche und ähnliche Fragen abgewöhnen in der klaren Erkenntnis, daß die Antwort: „sie ist eine gewisse Eigenschaft eines Stoffes" für sich allein gar keine neue Einsicht zu bringen vermag.

Als oberste Instanz in der Physik fungiert schließlich ja doch niemals ein aprioristisch arbeitender Gerichtshof, sondern nach wie vor die Erfahrung und mit ihr das Prinzip der Ökonomie, das am Schlusse der vorliegenden Arbeit wegen der Unmöglichkeit eines kontinuierlichen Weltäthers zum Verzicht auf den physikalischen Materialismus geführt hat. —

Eine ganz andere Frage ist freilich die, ob nicht, nachdem man den physikalischen Elektrizismus durchgeführt haben wird, a posteriori, d. h. durch spätere *Erfahrung*, die Physik einmal gezwungen werden könnte, Unstetigkeiten in dem von ponderabler Materie und von Elektronen freien Raume anzunehmen. Das wäre nur möglich, wenn man ganz ungeahnte, neue Erscheinungen entdeckte, die sich in dem von ponderabler Materie und von Elektronen freien Raume nicht wie bisher durch stetige Größen $\mathfrak{d}$, $\mathfrak{h}$, usw. darstellen lassen, sondern die Annahme von verborgenen Diskontinuitäten erfordern. Sollte das jemals eintreten, dann könnte sich allerdings sehr wohl zugleich auch die Frage erheben, ob zur Darstellung dieser Diskontinuitäten die elektrodynamischen Begriffe noch aus-

reichen. Indessen kann man die Frage, ob eine solche aposteriorisch begründete Erweiterung einmal nötig werden wird, getrost der Zukunft überlassen. Auf den Wettbewerb zwischen physikalischem Materialismus und physikalischem Elektrizismus, von dem hier die Rede gewesen ist, hat sie keinen Einfluß.

So bleibt — unbeschadet dieser Möglichkeit einer späteren Erweiterung, insbesondere aber auch unberührt von jeglichen Einsprüchen von seiten aprioristischer Verteidiger des physikalischen Materialismus — als positives Ergebnis der vorliegenden Arbeit das oben formulierte bestehen: eine neue Ermutigung für die Versuche, die Mechanik und mit ihr die ganze Physik auf die Elektrodynamik zu begründen.

Wolfenbüttel, 31. März 1908.

(Eingegangen 3. April 1908.)

3. *Über Binantenelektrometer für Zeiger- und Spiegelablesung;* *von F. Dolezalek.*

Den zurzeit in Verwendung stehenden Präzisionselektrometern liegt fast ausschließlich das von W. Thomson eingeführte und von Maxwell theoretisch behandelte Quadrantensystem zugrunde. Dieses System besitzt jedoch eine Reihe von Schattenseiten, die prinzipieller Natur sind und sich häufig, besonders bei den neueren Strahlungsforschungen, sehr unangenehm fühlbar machten, wie mir eigene Erfahrung und zahlreiche Zuschriften von Fachgenossen lehrten. Ein Hauptübelstand liegt darin, daß auch bei hoher Nadelladung nur die kommutierten Ausschläge und nicht auch die einseitigen Ausschläge der zu messenden Spannungsdifferenz proportional sind. Bei Messung sich stetig verändernder Spannungen, wie z. B. bei der Messung von Sättigungsströmen usw. kann man nicht kommutieren und muß daher mit einer sehr unbequemen, unproportionalen Skala vorlieb nehmen. Aus demselben Grunde ist es auch nicht ausführbar, das Quadrantensystem zur Konstruktion eines Instrumentes mit Zeigerablesung zu verwerten. Ferner ist es nicht möglich, die Empfindlichkeit eines einmal aufgestellten Instrumentes durch Veränderung der Ladespannungen in weiten Grenzen zu variieren, da bei niedrigen Ladespannungen die Ausschläge derartig unsymmetrisch werden, daß ein Arbeiten praktisch unmöglich wird. Man ist genötigt, für jeden Empfindlichkeitsbereich einen anderen Aufhängefaden einzuziehen. Diese Übelstände, welche wohl schon jeder unangenehm empfunden hat, der elektrometrisch gearbeitet, finden bekanntlich ihre Erklärung in der Maxwellschen Formel:

$$\alpha = \text{const.}(Q_1 - Q_2)\left\{N - \frac{Q_1 + Q_2}{2}\right\}. \tag{1}$$

Hierin bedeutet N das Nadel-, Q_1 und Q_2 die Quadrantenpotentiale, α den Drehwinkel der Nadel. Proportionalität

zwischen α und $(Q_1 - Q_2)$ besteht nur, wenn durch Kommutation das Glied $Q_1 + Q_2/2$ eliminiert wird. Ist das Nadelpotential N von gleicher Größenordnung wie das zu messende, so sind die Ausschläge nach beiden Seiten ganz unsymmetrisch. Hierzu gesellt sich beim Arbeiten mit höheren Ladespannungen noch ein weiterer Übelstand, der sich besonders auch bei Messung von Wechselstromspannungen in idiostatischer Schaltung sehr fühlbar macht.

Die durch obige Gleichung geforderte Proportionalität zwischen dem kommutierten Ausschlag und dem Nadelpotential N besteht bei größeren Werten von α oder N nicht mehr. Die Empfindlichkeit steigt mit zunehmendem Nadelpotential immer langsamer an, erreicht bei einigen Hundert Volt ein Maximum und fällt dann wieder (vgl. Fig. 6).

Die Ursache dieser Erscheinung ist[1]) darin zu erblicken, daß die Kapazitätsänderung bei Drehung der Nadel um den Einheitswinkel nicht konstant, sondern eine Funktion des Ausschlages und Nadelpotentiales ist.

Alle die genannten Störungen sind in den nachstehend beschriebenen, im Prinzip zuerst von M. Curie[2]) angegebenen, Elektrometerformen dadurch beseitigt, oder wenigstens weitgehend vermindert worden, daß die Nadel in zwei Teile zerlegt wurde und die eine Hälfte positiv, die andere dagegen ebenso hoch negativ über das Potential der Schachtel geladen wurde. Wie unten gezeigt, treten dann in der Elektrometergleichung die störenden Glieder zweimal mit entgegengesetzten Vorzeichen auf und heben sich dadurch fort. Infolge der Zweiteilung von Nadel und Schachtel mögen diese Elektrometertypen kurz als „Binantenelektrometer" bezeichnet werden.

Theorie des Binantenelektrometers.

Der wesentlichste Teil des Instrumentes ist in Fig. 1 im Längsschnitt, in Fig. 2 im Querschnitt schematisch dargestellt. Die vierteilige Schachtel der älteren Elektrometer ist durch eine in zwei Hälften (Q_1 und Q_1) zerlegte „Binantenschachtel" ersetzt. Als Nadel schwebt in der Schachtel eine aus zwei

1) E. Orlich, Zeitschr. f. Instrumentenk. 23. p. 98. 1903.
2) M. Curie, Lum. électrique 22. p. 148. 1886.

voneinander isolierten Hälften (N_1 und N_2) zusammengesetzte Kreisscheibe von dünnstem Aluminiumblech. Um ein seitliches Anpendeln der Nadel an die Schachtel bei höheren Ladespannungen, wie es bei dem Quadrantenelektrometer leicht geschieht, zu vermeiden, sind Nadel wie Schachtel nicht eben,

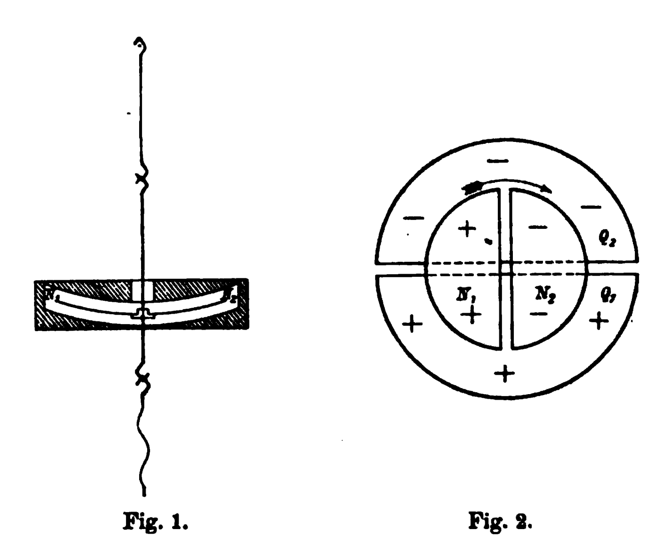


Fig. 1. Fig. 2.

sondern in Gestalt von flachen, konzentrischen Kugelschalen (vgl. Fig. 1) ausgebildet[1]) worden. Der Krümmungsmittelpunkt der Kugelschalen liegt im Aufhängepunkt der Nadel, so daß beim Pendeln der Nadel eine Annäherung derselben an die Schachtelwände nicht eintritt. Damit ist aber auch die Ursache der erwähnten Störung beseitigt und es lassen sich infolgedessen viel höhere Ladespannungen als bei ebener Nadel anwenden. Gleichzeitig erhöht die Krümmung der Nadelscheibe die Festigkeit derselben außerordentlich und macht dadurch die Verwendung sehr dünnen, leichten Materiales möglich.

Die Zuleitung zur einen Halbscheibe erfolgt durch den oberen Aufhängedraht (dünner Platindraht), die Zuleitung zur zweiten Halbscheibe durch einen nach unten spiralig herab-

1) D.R.G.M. 288067.

hängenden, noch dünneren Platinfaden (ähnlich der unteren Zuleitung der Drehspulengalvanometer).

Der Übersichtlichkeit halber seien die Erörterungen nur an der gebräuchlichsten Schaltungsart mit Fremdladung der Nadel ausgeführt. Hierzu diene die Schaltungsskizze Fig. 3.

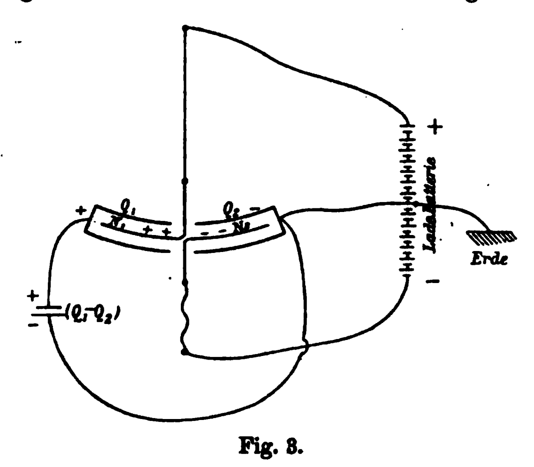


Fig. 3.

Die Mitte der Ladebatterie wird an eine Schachtelhälfte (Binant) und an die Erde gelegt, die Pole derselben mit dem oberen bzw. unteren Zuleitungsdraht zur Nadel verbunden. Hierdurch wird die eine Halbscheibe der Nadel mit der halben Batteriespannung (N) positiv, die andere ebenso hoch negativ geladen. Die zu messende Potentialdifferenz ($Q_1 - Q_2$) wird mit den beiden Binanten verbunden. Wie aus Fig. 2 zu ersehen, werden beide Halbscheiben in demselben Sinn (Pfeilrichtung) gedreht.

Kann die Ladebatterie nicht geteilt werden, so schließt man sie durch einen großen Widerstand (10^4 bis 10^7 Ohm) und verbindet die Mitte des Widerstandes mit einem Binant und der Erdleitung, die Enden desselben mit den Nadelzuleitungen.

Bezeichnen wir mit N_1, Q_1, Q_2 die konstant gehaltenen Potentiale, mit L_n, L_1, L_2 die Ladungsmengen der einen Nadelhalbscheibe und der Binanten, so ist die auf diese Halbscheibe bei Drehung um den Einheitswinkel (α) wirkende Kraft gegeben durch die Änderung der potentiellen Energie E_1 des Systems:

$$\text{(2)} \qquad \frac{dE_1}{d\alpha} = \frac{1}{2}\left(N_1 \frac{dL_n}{d\alpha} + Q_2 \frac{dK_2}{d\alpha} + Q_1 \frac{dK_1}{d\alpha}\right).$$

Beträgt die Kapazität eines Sektors der Halbscheibe mit dem Einheitswinkel k, so ist:

$$\text{(3)} \qquad \begin{cases} \dfrac{dL_n}{d\alpha} = k(N_1 - Q_2) - k(N_1 - Q_1), \quad \dfrac{dK_2}{d\alpha} = k(Q_2 - N_1), \\ \dfrac{dK_1}{d\alpha} = -k(Q_1 - N_1). \end{cases}$$

Gleichung (2) und (3) zusammengezogen und vereinfacht ergeben schließlich:

$$\text{(4)} \qquad \frac{dE_1}{d\alpha} = k(Q_1 - Q_2)\left[N_1 - \frac{Q_1 + Q_2}{2}\right].$$

Diese Gleichung ist identisch mit Gleichung (1) für das Quadrantensystem. Wenden wir aber die gleichen Betrachtungen auf die zweite, mit dem Potential N_2 geladene Halbscheibe an, so erhalten wir:

$$\text{(5)} \qquad \frac{dE_2}{d\alpha} = k(Q_1 - Q_2)\left[\frac{Q_1 + Q_2}{2} - N_2\right].$$

Gleichung (4) und (5) addiert, gibt für den Drehwinkel der ganzen Scheibe die einfache Beziehung:

$$\alpha = \text{const.}\left(\frac{dE_1}{d\alpha} + \frac{dE_2}{d\alpha}\right), \quad \alpha = \text{const.}(N_1 - N_2)(Q_1 - Q_2),$$

oder, wenn die Potentiale der Nadelhälften wie beschrieben entgegengesetzt gleich gemacht werden:

$$\text{(6)} \qquad \alpha = 2\,.\,\text{const.}\,N(Q_1 - Q_2).$$

Der Vergleich dieser Gleichung mit Gleichung (1) zeigt sofort die große Überlegenheit des Binantensystems über das Quadrantensystem. Die Ausschläge sind auch ohne Kommutation der zu messenden Potentialdifferenz und dem Nadelpotential proportional, und zwar auch für beliebig kleine Werte von N.

Auch bezüglich der Störung durch Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Schachtel und Nadel, die bei vorstehender Ableitung außer acht gelassen sind, ist das zweiteilige System dem vierteiligen weit überlegen.

Fertigt man die beiden Hälften der Nadelscheibe aus demselben Stück Aluminiumblech an, so wird die ganze Scheibe durch die Kontaktkraft gleichmäßig geladen; ein Drehmoment

kann daher nicht entstehen. Auch der Kontaktkraft zwischen den beiden Binanten läßt sich durch Anfertigung aus einem Gußstück begegnen. Weitere wichtige Vorteile des Binantensystems werden unten besprochen werden; zuvor seien einige Worte über die Instrumente selber gesagt.

1. Instrument mit Zeigerablesung.

Der Umstand, daß nach Gleichung (6) die Drehwinkel der Nadel der an die Binanten angelegten Potentialdifferenz $(Q_1 - Q_2)$



Fig. 4.

proportional sind, ermöglicht die Konstruktion eines Zeigerinstrumentes mit großer proportionaler Skala. Stellt man von Anfang an den Nadelspalt mit einem Winkel von etwa 40° gegen den Binantenspalt, so besteht Proportionalität zwischen Ausschlag α und $(Q_1 - Q_2)$ über einen Drehwinkel von 100°.

Bei einer Zeigerlänge von 6 cm erhält man mithin eine 100 mm lange proportionale Skala.

In nachstehender Tabelle sind zum Belege einige Messungen wiedergegeben.

Die Nadel war an einem 2,5 cm langen Platindraht von 0,01 mm Stärke aufgehängt. Die Zuleitung zur zweiten Nadelhälfte bildete ein 3 cm langer, lose herabhängender Platindraht von 0,007 mm Dicke. Die Nadelhälften waren mit +80 bzw. −80 Volt geladen. Die Schwingungsdauer betrug 7 Sek.

Ausschlag Grad	$(Q_1 - Q_2)$ Volt	
	angelegt	aus α berechnet
13,95	4	3,98
28,00	8	8,00
42,00	12	(12,00)
56,05	16	16,01
69,90	20	19,97
97,50	28	27,86

Die in der letzten Kolumne wiedergegebenen Werte wurden mittels der Gleichung $(Q_1 - Q_2) = (\alpha / 3{,}5)$ berechnet. Da bei der Zeigerlänge von 6 cm der Ausschlag von 1° einem Millimeter entspricht, so liegen die Abweichungen von vollkommener Proportionalität erst bei dem letzten Wert wesentlich über dem Ablesungsfehler. Die Proportionalität dieses statischen Instrumentes ist mithin ebensogut *wie die der besten elektromagnetischen Strommesser*. Durch Anwendung höherer Ladespannung und Verwendung eines dünneren Aufhängedrahtes läßt sich die Empfindlichkeit noch etwa 10 fach steigern. Die Proportionalität der Ausschläge bleibt auch erhalten, wenn man die Nadel nur mit wenigen Volt auflädt, so daß die Empfindlichkeit des Instrumentes durch Veränderung der Ladespannung in weiten Grenzen variiert werden kann. Fig. 4 gibt eine Abbildung des Instrumentes; eine genaue Beschreibung der Konstruktion soll demnächst in der Zeitschrift für Instrumentenkunde erfolgen. Hier sei nur erwähnt, daß die ein Kugelsegment bildende Nadelscheibe aus Aluminiumblech von 0,01 bis 0,02 mm angefertigt und zur Versteifung mit eingedrückten konzentrischen Riefen versehen ist. Infolge der

geringen Trägheit des Systems ist die Anbringung einer besonderen Dämpfungsvorrichtung unnötig und erfolgt die Zeigereinstellung fast aperiodisch (Dämpfungsverhältnis ca. 9). Alle Isolationen sind in Bernstein ausgeführt. Eine Arretierungsvorrichtung macht das Instrument transportabel.

In idiostatischer Schaltung sind die Ausschläge über die ganze Skala nahe dem Quadrat der angelegten Spannung proportional, wie nachstehende Messungen zeigen, welche mit dem gleichen Instrument und Aufhängedraht wie oben ausgeführt wurden.

Grad	$(Q_1 - Q_2)$ Volt	
	angelegt	aus α berechnet
4,3	16	15,8
17,1	32	31,5
27,0	40	39,6
54,0	56	(56,0)
70,6	64	64,0
88,6	72	71,8

Die berechneten Werte wurden mittels der Gleichung

$$E = 7{,}621\sqrt{\alpha}$$

erhalten. Die Genauigkeit der Messung ist, wie diese Zahlen zeigen, bei idiostatischer Schaltung merklich geringer als bei Schaltung mit Nadelladung. Es ist dies, wie unten gezeigt wird, durch die bei idiostatischer Schaltung stärkere Kraftlinienstreuung der Nadel verursacht.

Die Einstellungen sind bei Wechselstrom vollkommen unabhängig von Kurvenform und Periodenzahl. Die Prüfung wurde bis zu einer Frequenz von 3000 Perioden pro Sekunde ausgedehnt. Die Eichung kann daher mit Gleichstrom geschehen. Das Instrument eignet sich auch vorzüglich zu Leistungsmessungen. Legt man die Pole des zu untersuchenden Apparates an die Nadelzuleitungen, die Binanten an einen von demselben Strom durchflossenen Normalwiderstand, so sind die Zeigereinstellungen der in dem Apparat verbrauchten Wattzahl proportional, gleichgültig, ob es sich um Wechselstrom beliebiger Form und Periode oder Gleichstrom handelt.

Mit dem Quadrantensystem ist die Herstellung eines derartigen Zeigerinstrumentes unmöglich, da dasselbe nach Gleichung (1) einseitig unproportionale Ausschläge liefert. Aber auch die kommutierten Ausschläge sind infolge der Kraftlinienstreuung der Nadel (vgl. unten) nur bis zu einem Drehwinkel von etwa 15° proportional.

Die Proportionalität der einseitigen Ausschläge des Binantensystems erstreckt sich also über einen 7 fach größeren Winkel als selbst die kommutierten Ausschläge des Quadrantensystems.

2. Instrument mit Spiegelablesung.

Die große Überlegenheit des zweiteiligen Systems kommt auch bei Anwendung von Spiegelablesung zur Geltung. Eine Abbildung des hierfür eingerichteten Instrumentes (nach Wegnahme des äußeren Schutzmantels) gibt Fig. 5. Im wesentlichen ist die Konstruktion die gleiche, wie diejenige des Zeigerinstrumentes, nur bedingt der Ersatz des Zeigers durch einen Ablesespiegel eine etwas höhere Bauart.

Die Messungen haben auch hier die theoretischen Schlüsse auf das beste bestätigt. In nachstehender Tabelle sind einige Vergleichsmessungen von *einseitigen* (nicht kommutierten) Ausschlägen an dem Spiegelbinant und einem Spiegelquadrant von gleicher Schachtelgröße, Schachtelweite, gleichem Aufhängedraht etc. wiedergegeben.

Aufhängedraht 0,01 mm stark, 10 cm lang (Platin).
Unterer Zuleitungsdraht 0,004 mm stark, 3 cm lang.
Schwingungsdauer 12 Sek. 1 m Skalenabstand. 20 Volt Nadelladung.

$(Q_1 - Q_2)$ Volt	Einseitiger Ausschlag in mm			Differenz in mm
	abgelesen	auf Bogen reduziert	berechnet	
Binant				
2,0	68,62	68,54	68,27	−0,27
4,0	126,95	126,28	126,54	+0,26
6,0	192,10	189,82	(189,82)	—
7,7	248,80	243,48	243,59	+0,11
Quadrant				
2,0	59,80	59,74	65,18	+5,4
4,0	126,60	125,93	130,26	+4,3
6,0	197,90	195,40	(195,40)	—
6,9	232,10	228,07	224,71	−3,4

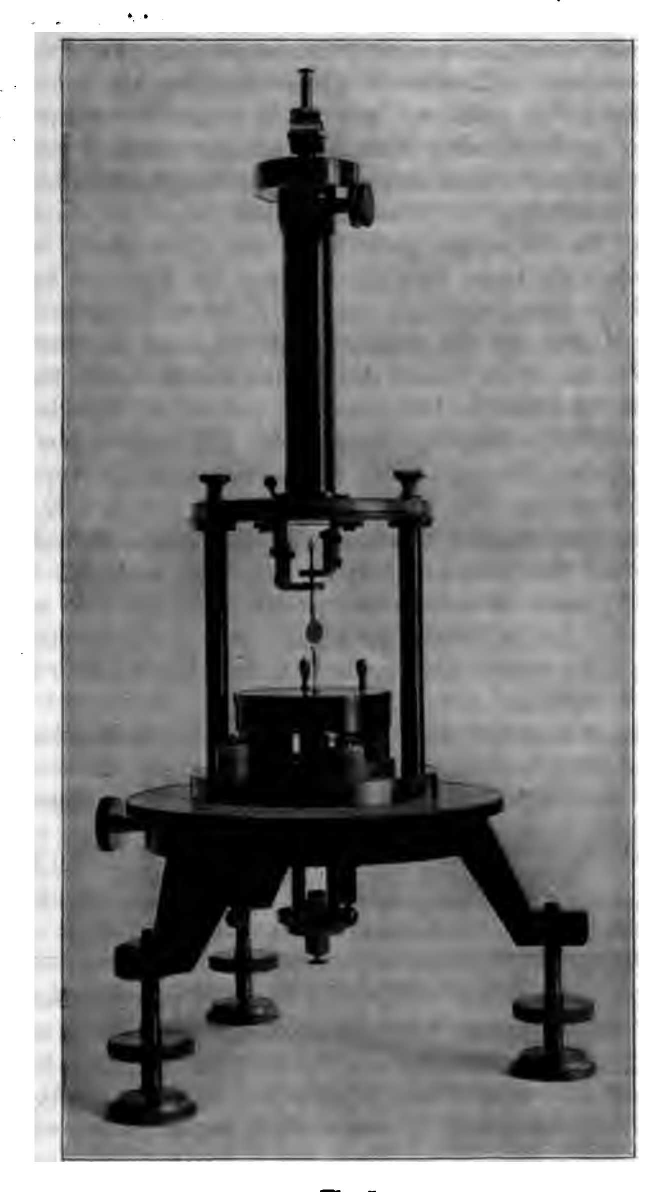


Fig. 5.

Die Werte in der zweiten Kolumne enthalten die auf den Bogen reduzierten Ablesungen.[1]) Die berechneten Werte wurden unter Annahme vollkommener Proportionalität aus dem Ausschlag für 6 Volt erhalten. Als Skala diente bei diesen wie bei allen nachstehenden Messungen eine vorzüglich geteilte, gläserne Millimeterskala aus den Zeisschen Werkstätten, so daß die Schätzung der Hundertstel Millimeter noch zulässig erschien. Da die Länge dieser Skala nur 0,5 m betrug, wurde sie mit dem Fernrohr stets im Abstand von 1 m vom Spiegel des Instrumentes aufgestellt, um die gleichen Verhältnisse zu bekommen, wie bei der üblichen Meterskala im Abstand von 2 m. Wie die obige Tabelle zeigt, gibt das zweiteilige System selbst bei der niedrigen Ladespannung von nur 20 Volt einseitig noch vorzüglich proportionale Ausschläge, während bei dem vierteiligen System die Ausschläge um 9 Proz. von der Proportionalität abweichen. Die Messungen bestätigen mithin aufs beste die obigen theoretischen Erörterungen (Gleichungen (1) und (6)).

Bei der Herstellung der Nadel war keine besondere Sorgfalt auf genaue Gleichheit der beiden Nadelhälften gelegt. Durch eine solche Abgleichung ließe sich die Präzision der Messung noch weiter treiben, doch besteht hierfür kein praktisches Bedürfnis.

Bei den kommutierten Ausschlägen heben sich diese kleinen Ungleichheiten heraus, so daß die Messungen noch etwas präziser werden, wie die nächstehenden Messungen zeigen.

Aufhängedraht 10 cm lang, 0,01 mm stark (reines Platin).
Untere Zuleitung 0,004 mm stark, 8 cm lang.
Dauer einer Halbschwingung 12 Sek. Dämpfungsverhältnis 9.
Nadelladung +65 Volt bzw. −65 Volt. Skalenabstand 1 m.

$(Q_1 - Q_2)$ Volt	Kommutierter Ausschlag in mm abgelesen	auf Bogen reduziert	berechnet	Differenz in mm
0,02	10,20	10,20	10,18	−0,02
0,20	102,16	102,08	101,88	−0,20
0,40	204,80	204,14	203,74	—
0,60	308,06	305,62	(305,62)	−0,40
0,80	411,77	406,18	407,50	+1,20

1) Vgl. F. Kohlrausch Praktische Physik, X. Aufl., p. 636.

Die Potentialmessungen sind also über die ganze Skala mit einer Genauigkeit von 2 Promille ausführbar. Zu den vorstehenden Messungen wurde absichtlich ein längere Zeit in Gebrauch befindliches Instrument mit stark verbogener Nadelscheibe benutzt, um wirklich praktische Werte zu erhalten. Durch Justierung der Nadel läßt sich die Genauigkeit leicht auf 1 Promille steigern. Wie aus dem Dämpfungsverhältnis von 9 zu ersehen, läßt die Dämpfung nichts zu wünschen übrig, auch ist die Schwingungsdauer nicht unbequem groß. Durch Erhöhung der Ladespannung kann man die Empfindlichkeit noch über 7 fach vergrößern (Fig. 6), durch Verminderung der Ladespannung bis 1 Volt auf den 130. Teil erniedrigen, so daß man, ohne an dem aufgestellten Instrument selbst etwas ändern zu müssen, ebensogut Potentiale von einigen Millivolt, wie von 100 Volt zu messen vermag. *Dieser über fünf Zehnerpotenzen gehende Meßbereich ist einer der Hauptvorzüge des zweiteiligen Systems*, es wird hierdurch das zeitraubende Auswechseln des Aufhängefadens bei Übergang zu einem anderen Empfindlichkeitsbereich vermieden.

Durch Verwendung eines dünneren Aufhängedrahtes und höherer Ladespannung läßt sich die Empfindlichkeit maximal bis etwa 10 mm pro Millivolt steigern, so daß sich dann statische Messungen bis auf 10^{-5} Volt ausführen lassen, doch erreicht die Schwingungsdauer unbequeme Größe; die Verwendung dünnerer Suspensionen als 0,01 mm empfiehlt sich daher nur ausnahmsweise. Durch die untere Zuleitung wird die Empfindlichkeit nicht merklich beeinflußt, da diese völlig unbelastet und daher leicht wesentlich dünner als der belastete obere Aufhängefaden gewählt werden kann. Infolge der Nichtbelastung des unteren Fadens ist auch die Komplikation, die seine Einführung mit sich bringt, nur gering, so daß die Aufstellung eines Binantenelektrometers nur wenig mehr Mühe macht als diejenige eines Quadrantenelektrometers.

Die Ausschläge des Binanteninstrumentes sind bei gleicher Größe von Schachtel, Nadel, Nadelpotential und gleichem Aufhängedraht, wie der in der Gleichung (6) auftretende Faktor 2 zeigt, zwar doppelt so groß als diejenigen des Quadrantenelektrometers, gleichzeitig ist aber auch die Kapazität zweifach größer. Bei gleicher Kapazität sind die Empfindlichkeiten beider Systeme

dieselben. Dies gilt jedoch nur solange die Nadelladungen unterhalb 200 Volt bleiben, bei hohen Nadelpotentialen ist das zweiteilige System dem vierteiligen an Empfindlichkeit überlegen.

In nachstehender Fig. 6 sind Messungen der Empfindlichkeit bei verschiedenen Nadelladungen an völlig gleich dimensionierten Instrumenten mit zweiteiligen und vierteiligen Systemen wiedergegeben. Die angegebenen Nadelladungen be-

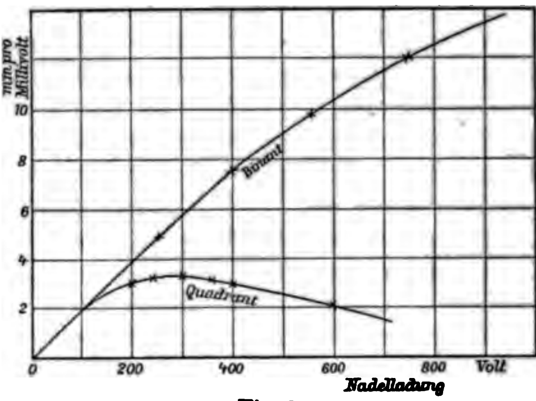


Fig. 6.

deuten für den Binant die Potentialdifferenz zwischen den Nadel-Halbscheiben $(N_1 - N_2)$. Die Empfindlichkeiten beider Instrumente sind daher bei niedrigen Ladungen die gleichen. Während jedoch der Quadrant bereits bei 300 Volt seinen Maximalwert von 3,4 mm erreicht, steigt die Empfindlichkeit des Binanten weiter an und scheint erst bei etwa 1500 Volt Ladung einen oberen Grenzwert von 18 mm zu erreichen. Dieser, der Gleichung (1) widersprechende Verlauf der Empfindlichkeitskurve des Quadrantenelektrometers rührt, wie von Guye sowie besonders durch die wertvollen Untersuchungen von E. Orlich[1]) und H. Schultze[2]) nachgewiesen, daher, daß die Kapazitätsänderung bei Drehung der Nadel um den Einheitswinkel (vgl. oben) nicht konstant, wie bei Ableitung der Maxwellschen Gleichung (1) angenommen, sondern sich mit zu-

1) E. Orlich, Zeitschr. f. Instrumentenk. 23. p. 97. 1903.
2) H. Schultze, Zeitschr. f. Instrumentenk. 27. p. 65. 1907.

nehmendem Nadelpotential N und wachsendem Drehwinkel beträchtlich verkleinert.

Die Ursache dieser Abnahme von k liegt, wie ich mich durch mehrere Versuche überzeugte, in folgendem: Von den radialen Rändern der Quadrantennadel gehen die elektrostatischen Kraftlinien nicht nur senkrecht zu den Schachtelwänden hinüber, sondern streuen beträchtlich in horizontaler Richtung in die Schachtel hinein. Die Kapazitätsänderung bei Drehung der Nadel muß nun aber durch die streuenden Kraftlinien wesentlich beeinträchtigt werden, indem diese z. B. bereits von Quadrantenpaar 2 nach 1 übertreten, wenn die Nadel sich von 1 nach 2 bewegt.



Fig. 7. Kraftlinienverlauf in Quadrantenschachtel.

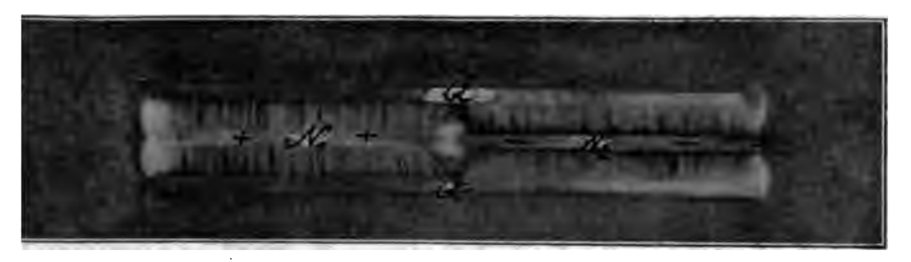


Fig. 8. Kraftlinienverlauf in Binantenschachtel.

Zum Nachweis dieser Überlegung wurde der Kraftlinienverlauf innerhalb einer Quadrantenschachtel nach dem Verfahren von M. Seddig experimentell ermittelt, indem zwei Messinglinien Q (Fig. 7), den Querschnitt der Schachtel darstellend, und eine kürzere Schiene N, als Nadelquerschnitt, auf dem Boden einer Ebonitschale befestigt wurden. Die beiden Schienen Q waren mit dem einen, die Schiene N mit

dem zweiten Pol einer Influenzmaschine verbunden. In die Schale wurde Terpentinöl mit aufgeschwemmtem Chininsulfat eingegossen. Die nadelförmigen Kristalle des Chininsulfats stellen sich in die Richtung der Kraftlinien ein, ähnlich wie Eisenfeile im Magnetfeld. In der durch Photographie erhaltenen Fig. 7 ist die starke Kraftlinienstreuung der Nadel nach rechts und links deutlich zu erkennen.

Es erhellt hieraus ohne weiteres, daß sich bei zunehmendem Nadelausschlag und Nadelpotential die Wirkung der Kraftlinienstreuung (Verkleinerung von k) gleichfalls vergrößert und infolgedessen die Empfindlichkeit des Quadrantensystems den durch Fig. 6 wiedergegebenen Verlauf zeigt.

Das Binantensystem ist in dieser Beziehung weit überlegen, und zwar aus folgenden Gründen:

Einmal ist der Einfluß der Kraftlinienstreuung an sich geringer, weil der Winkel zwischen Nadelspalt und Schachtelspalt hier in der Nullage 90° beträgt, während bei dem Quadrantensystem zwischen den streuenden radialen Rändern der Nadel und dem nächsten Schachtelspalt nur ein Winkel von 45° besteht. Ferner läßt sich die vom Nadelspalt ausgehende Streuung noch dadurch sehr stark vermindern, daß man, wie oben erwähnt, die eine Nadelhälfte ebenso hoch positiv über das Quadrantenniveau, wie die andere negativ auflädt ($N_2 = -N_1$). Dies wird durch die oben erwähnte Schaltung (Fig. 3) in einfachster Weise erreicht. Hierdurch werden die Kraftlinien gezwungen, an dem Nadelspalt von einer Halbscheibe im scharfen Bogen auf die zweite überzugehen.

Fig. 8 gibt die experimentelle Aufnahme des Kraftlinienverlaufes für den Querschnitt durch eine Binantenschachtel wieder. Man erkennt deutlich, daß das an dem Nadelspalt (in der Mitte) entstehende inhomogene Kraftfeld sehr schmal ist. Hiermit ist der störende Einfluß der Kraftlinienstreuung weitgehend eliminiert. Infolgedessen läßt sich die Empfindlichkeit bei dem zweiteiligen System durch Erhöhung der Ladespannung erheblich weiter steigern als bei dem Quadrantensystem (Fig. 6), ferner liegt hierin der innere Grund dafür, daß man bei ersterem System eine vollkommenere und über einen viel größeren Winkel reichende Proportionalität der Ausschläge erhält (Tabelle p. 318) als bei dem letzteren.

Diese Vorzüge werden im vollen Maße jedoch nur dann erreicht, wenn die Nadelladung symmetrisch ist ($N_2 = - N_1$) Unterscheiden sich die absoluten Beträge der Nadelpotentiale wesentlich voneinander, so dehnt sich der inhomogene Teil des Feldes aus, wie sich durch eine Kraftlinienaufnahme leicht zeigen läßt, und die Proportionalität der Ausschläge hört schon bei einem kleineren Winkel auf.

Bei Messung von Wechselspannungen in idiostatischer Schaltung läßt sich die symmetrische Ladung der Nadelhälften natürlich nicht erreichen, die Streuung am Nadelspalt wird größer und die Güte der Ausschläge läßt schon bei kleinerem Drehwinkel nach. In welchem Maße dies der Fall ist, zeigt der Vergleich der Tabellen p. 318 und 319. Trotzdem bleibt natürlich infolge des oben (p. 326) genannten Grundes das zweiteilige System auch in diesem Falle dem vierteiligen überlegen, nur ist der erzielte Vorteil wesentlich geringer als bei statischen Messungen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß man einige Vorteile des zweiteiligen Systems auch durch Abänderungen am Quadrantensystem erreichen kann, und zwar auf zweifache Weise. Entweder, indem man die einfache Nadel des Quadrantenelektrometers durch zwei kreuzweise zueinander gestellte, jedoch voneinander isolierte Nadeln ersetzt. Lädt man dann die eine Nadel durch den Aufhängedraht z. B. positiv, die andere durch eine untere Zuleitung negativ, so gilt auch für dieses System die einfache Gleichung (6), dasselbe liefert auch einseitig proportionale Ausschläge. Der gleiche Vorteil wird erreicht, wenn man zwei Quadrantenschachteln übereinander anordnet und die zugehörenden Nadeln an gemeinsamer Achse, jedoch isoliert voneinander, befestigt.

Durch Versuche habe ich mich überzeugt, daß man durch beide Anordnungen einseitig proportionale Ausschläge erhält, die auf Beseitigung der Kraftlinienstreuung beruhenden Vorteile werden jedoch nicht oder nur in bedeutend geringerem Maße erreicht. Das zweiteilige System ist also diesen Anordnungen vorzuziehen. Nur für gewisse Nullmethoden bei Wechselstrommessungen erweist sich die Anordnung von zwei Quadrantenschachteln vorteilhaft. Es soll darüber in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Zusammenfassung.

Die vorstehend beschriebenen, auf einem zuerst von M. Curie angegebenen Prinzip beruhenden, Binantenelektrometer weisen gegenüber den Quadrantenelektrometern folgende Vorzüge auf:

1. Für die Nadelablenkung gilt bei Schaltung mit Fremdladung der Nadel die einfache Gleichung

$$\alpha = \text{const.}(N_1 - N_2)(Q_1 - Q_2).$$

2. Infolgedessen sind nicht nur die kommutierten, sondern auch die einseitigen Ausschläge proportional, und zwar bis zu beliebig kleinen Nadelpotentialen herab.

3. Die Proportionalität der Ausschläge erstreckt sich über einen 7fach größeren Winkel als bei dem Quadrantensystem.

4. Es ermöglichte sich die Konstruktion eines Zeigerinstrumentes von großer Empfindlichkeit und großer proportionaler Skala.

5. Die störende Kraftlinienstreuung der Elektrometernadel läßt sich bei dem zweiteiligen System weitgehend beseitigen, wodurch die Anwendung höherer Ladespannungen ermöglicht und größere Präzision der Ausschläge sowie größere Empfindlichkeit erreicht wird.

6. Durch Anfertigung von Nadel und Schachtel in Gestalt von konzentrischen Kugelschalen wurde das Labilwerden der Nadel bei höheren Ladespannungen beseitigt.

7. Das einmal aufgestellte Instrument gestattet ausschließlich durch Variation der Ladespannungen Potentialmessungen im Bereiche von fünf Zehnerpotenzen.

Bei der Ausführung vorstehender Untersuchung hatte ich mich der wertvollen Unterstützung der Herren Mechaniker G. Bartels und P. Almstedt zu erfreuen.

Die Instrumente werden in den Werkstätten für Präzisionsmechanik von G. Bartels-Göttingen angefertigt.

Charlottenburg, Physik. Inst. d. Kgl. Techn. Hochschule.

(Eingegangen 25. April 1908.)

4. *Über die optischen Eigenschaften kolloidaler Goldlösungen;* *von Walter Steubing.*

(Mit einer Korrektur versehener Abdruck der Greifswalder Dissertation.)

Allgemeines.

Die eigentümlichen Farbenerscheinungen an kolloidalen Goldlösungen haben bereits die Aufmerksamkeit Faradays[1]) auf sich gezogen, dem es gelang, einige wesentliche Punkte aufzuklären, indem er feststellte, daß der bei blauen, roten und violetten Lösungen ausfallende Bodensatz aus metallischem Golde bestand. Desgleichen erhielt er auf Glas und Quarz durch Zerstäubung Goldniederschläge von gleicher Färbung wie die Flüssigkeiten. Erst in neuerer Zeit haben dann eine Reihe von Forschern die Untersuchungen von Goldlösungen wieder aufgenommen, haben sich aber hauptsächlich mit den chemischen Vorgängen — verschiedenen Methoden zur Herstellung der Goldhydrosole — befaßt. Von einigen liegen auch Absorptionsmessungen und Polarisationsbeobachtungen vor, die späterhin erwähnt sind. Zu einer genaueren Erkenntnis konnte man jedoch erst dann gelangen, als durch die von Hrn. H. Siedentopf und R. Zsigmondy[2]) ausgebildete Methode der sogenannten ultramikroskopischen Untersuchung ein wichtiges Hilfsmittel zur Erforschung der Eigenschaften kolloidaler Goldlösungen geschaffen wurde, denn hierdurch war eine Möglichkeit gegeben, die Lösungen auf ihre Reinheit, d. h. auf die vollkommene Gleichartigkeit der vorhandenen Goldteilchen, zu prüfen. Von den genannten Forschern wurde die Methode alsbald zu genauen Beobachtungen an Goldrubingläsern an-

---

1) M. Faraday, Phil. Trans. 147 I. p. 145. 1857.

2) H. Siedentopf u. R. Zsigmondy, Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen usw. Ann. d. Phys. 10. p. 1. 1903.

gewandt, die ein völliges Analogon zu der roten Goldhydrosole bilden.

Außer den genannten Autoren befaßten sich noch mit optischen Untersuchungen über Goldhydrosole und Rubingläser Hr. Ehrenhaft[1]), Kirchner und Zsigmondy[2]) und Maxwell-Garnett.[3]) In dieser neuesten Abhandlung über vorliegenden Gegenstand wird die rote Farbe in Goldlösungen und -gläsern theoretisch erklärt, unter der Annahme, daß das Gold in Gestalt zahlreicher kleiner Kügelchen, die aber kleiner als Lichtwellenlänge sein müssen, im Wasser bzw. Glas enthalten sei. Die Farbe an blauen und violetten Lösungen findet nach der Theorie noch keine Erklärung und ist auch experimentell nicht weiter untersucht worden. — Im folgenden sind nun Beobachtungen an verschiedenen roten, violetten und blauen Lösungen unter Benutzung des Ultraapparates gemacht, und zum ersten Male ist dabei die Ausstrahlung an den Lösungen quantitativ, nach eigener Methode, bestimmt. Für die rote Hydrosole bestätigen die Absorptionsmessungen im großen und ganzen das theoretische Resultat Maxwell Garnetts.[4])

Versuchsanordnung.

Zuerst bemühte ich mich für jede an Goldlösungen charakteristische Farbe — blau, rot, violett — eine Reihe von haltbaren Lösungen herzustellen, die, ungeachtet verschiedener Ausstrahlung und Teilchengröße, doch in der Durchsicht möglichst ähnliche und reine Farben zeigten. Die gewonnene Goldhydrosole wurde hierauf im Ultramikroskop einer ersten Betrachtung in bezug auf Farbe, Helligkeit und Größe der Teilchen, Bewegung usw. unterworfen. Dann wurde an den

1) F. Ehrenhaft, Über kolloidale Metalle (Wien. Anz. 1902) und das optische Verhalten der Metallkolloide und ihre Teilchengröße (Ann. d. Phys. 11. p. 489. 1903).

2) F. Kirchner u. R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. 13. p. 289. 1904.

3) J. C. Maxwell-Garnett, Phil. Trans. 203. p. 385. 1904 und 205. p. 237. 1906.

4) Eine theoretische Untersuchung von Hrn. Prof. G. Mie über die „Optik trüber Medien" (Ann. d. Phys. 25. p. 377. 1908), die erst nach der Vollendung meiner Arbeit erschienen ist, habe ich mit meinen experimentellen Ergebnissen noch nicht verglichen.

zweckmäßig verdünnten Lösungen die Absorption im Spektralphotometer gemessen. Weiter wurde das abgebeugte Licht in bezug auf Farbe und Intensität wieder im Photometer mittels einer geeigneten Anordnung bestimmt. Alsdann wurde die Hydrosole in einer Kombination von Ultramikroskop und Babinets Kompensator auf ihre Polarisation hin geprüft. Eine zweite genaue Betrachtung im Ultramikroskop sollte zeigen, ob die Lösungen während der eine ziemliche Zeit in Anspruch nehmenden vorhergehenden Untersuchungen keine Veränderung erlitten hatten, wobei jetzt auch möglichst sicher die mittlere Teilchengröße festgestellt wurde. Schließlich wurde auf zweierlei Weise, nämlich durch eine Art Elektrolyse und Ausfällen mittels Elektrolyten, der vorhandene Goldgehalt ermittelt. Dies hatte sich als nötig herausgestellt, da häufig nicht die ganze in Lösung befindliche Goldmenge auch kolloidal ausgeschieden war.

Herstellung der Lösungen.

Bei der Bereitung der Goldhydrosole, speziell der roten, hielt ich mich zuerst nur an das von Hrn. Zsigmondy[1]) angegebene Rezept und benutzte als Reduktionsmittel der Goldchloridlösung Formaldehyd. Nach dieser Methode kann man rote Lösungen in der Wärme erhalten. Aber trotz Anwendung der nötigen Vorsichtsmaßregeln — Verwendung von doppelt destilliertem Wasser usw. — wurden nur selten Lösungen von *rein* roter Färbung erhalten. Meist zeigten sie eine Färbung zum Violett hin und hatten auch, wie die Beobachtung im Ultramikroskop zeigte, verschiedenartige Teilchen, was Farbe und Helligkeit anbelangt. Außerdem hatten die mit Formalin hergestellten Lösungen eine nur mittlere Ausstrahlung und in vorliegender Untersuchung kam es darauf an, möglichst verschieden stark strahlende Flüssigkeiten gleicher Farbe zu erhalten. Was ferner die mit konzentriertem Formalin in der Kälte hergestellten Lösungen angeht, so hatten sie niemals eine reine blaue Farbe und ließen beim Stehenlassen meist schon nach wenigen Tagen einen Teil ihres Goldes fallen, waren also schlecht zu verwenden. — Blaue haltbare Lösungen

1) R. Zsigmondy, Lieb. Ann. d. Chemie. **301.** p. 29. 1898.

ließen sich nun leicht herstellen nach einer Angabe von Hrn. Gutbier[1]) mittels Hydrazinhydrat.

Im Verlaufe der Versuche ergab sich, daß Hydrazin ein überaus geeignetes Reduktionsmittel zur Herstellung von Goldlösungen jeder Art ist, mittels dessen man in ziemlich einfacher und sicherer Weise rote, blaue und violette Hydrosole von guter Haltbarkeit bekommen kann, je nach Konzentration des Reduktionsmittels und Verwendung doppelt oder einfach destillierten Wassers in Wärme oder Kälte. Dabei ist es möglich, Lösungen mit groben oder feinen Teilchen zu bekommen, die ziemlich nur Goldpartikel einer Färbung enthalten und wochenoft monatelang beständig sind.

Zur Herstellung hochroter Lösungen ist gerade wie bei Verwendung von Formaldehyd Wärme erforderlich, doch ist kein Aufkochen nötig, sondern eine Temperatur der Lösung von ca. 70° an aufwärts genügt. Je reiner das verwendete Wasser ist, desto schneller geht die Reaktion vor sich, und je schneller die Reaktion, desto größer sind die Teilchen in der Flüssigkeit unter sonst gleichen Verhältnissen; außerdem ist natürlich von Bedeutung der Goldgehalt und die Konzentration des Hydrazinhydrats. Letzteres wurde gewöhnlich 1 : 2000 verdünnt; wenige Tropfen, rasch unter Umrühren zugesetzt, genügen. — Um blaue Lösungen zu erhalten, war, wie auch Gutbier angibt, unbedingt Kälte nötig; bei Verwendung doppelt destillierten Wassers waren die erhaltenen Lösungen ebenfalls stark strahlend, d. h. grobe Teilchen enthaltend, und in der Durchsicht schön indigoblau. Hauptsache ist, daß das Reduktionsmittel recht rasch und nicht zu sehr verdünnt zugesetzt wird, sonst beobachtet man in der Flüssigkeit erst das Auftreten einer schwach roten Färbung, die zwar bald durch Blau verdrängt wird, aber unter dem Mikroskop erscheinen neben den gelbroten, die blaue Färbung bewirkenden Teilchen eine große Zahl schwach leuchtender, hellgrüner Partikel: die Lösung ist nicht homogen. Durch Zusatz von einfach destilliertem Wasser und Verminderung des Goldgehaltes erhält man auch hier weniger stark getrübte Flüssigkeiten.

Violette Lösungen sind am leichtesten — häufig unfrei-

1) A. Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chemie 31. p. 448. 1902.

willig — zu erhalten, und zwar geht der Prozeß wie bei den letzterwähnten blauen vor sich. War bei den Versuchen zur Herstellung blauer Flüssigkeiten das Wasser etwas zu warm oder umgekehrt bei roten Flüssigkeiten noch nicht heiß genug, oder endlich wurde das Reduktionsmittel zu langsam zugesetzt, so trat zuerst bei dem Zusatz des Hydrazins rote Färbung auf, die alsbald zum Violett hin sich trübte, bis die ganze Hydrosole schön violett durchsichtig war; unter dem Mikroskop zeigte eine derartige Lösung stets verschieden gefärbte Teilchen, grüne und gelbrote, von verschiedener Helligkeit und Menge, je nachdem die Hydrosole mehr rotviolett oder blauviolett war. Hieraus ergab sich, daß die so erhaltene violette Goldlösung nicht eine eigene Art ist, sondern als Gemisch einer roten und blauen entsteht. Mischt man nachträglich eine rein rote mit einer rein blauen zu ungefähr gleichen Teilen, so erhält man eine violette Flüssigkeit, die sich in nichts von einer bei der Reduktion erhaltenen unterscheidet. Auch die spätere Betrachtung der Absorptions- und Strahlungskurven an blauvioletten Lösungen bestätigt dies: man kann sie entstanden denken durch Zusammenwirken der Absorption bzw. Strahlung einer blauen und roten Hydrosole. (Lösung *D*.)

So war es verhältnismäßig leicht, rote, blaue und violette Lösungen mit gröberen und mittleren Teilchen zu erhalten; dagegen Hydrosole mit sogenannten Submikronen oder Teilchen, die an der Grenze der Sichtbarkeit liegen, in einigermaßen konzentrierter Lösung zu bekommen, gelang verhältnismäßig schwer. Allerdings erhält man mit Hydrazinhydrat in sehr starker Verdünnung und zwar schon in der Kälte bei ganz langsamem Mischen rote Lösungen mit Submikronen, doch eignet sich zur Herstellung von roter Hydrosole mit feinen Teilchen die von Hrn. Zsigmondy[1]) angegebene Methode, weil sicherer, weit besser. Hierzu wird als Reduktionsmittel ätherische Phosphorlösung verwendet. Auf keine Weise wollte es aber glücken, einwandfreie, blaue Lösungen mit feinsten Teilchen zu erhalten. Alle erhaltenen Flüssigkeiten zeigten kein reines Indigo wie Hydrosole mit gröberer Verteilung, sondern ein mehr schmutziges Blau oder Stahlblau. Außerdem

1) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905. p. 100.

losen Rückstandslösungen eine nicht unbeträchtliche Menge unreduzierten Goldchlorids, das beim Zusatz von Hydrazinhydrat alsbald kolloidal ausgeschieden ward und die Lösung lebhaft färbte, bald rötlich, bald mehr bläulich und violett. Die Strahlung dieser Hydrosole war kaum wahrnehmbar, die Teilchen unter dem Mikroskop lichtschwach, zahlreich, aber meist noch einzeln erkennbar; bisweilen sah man den diffusen Schein im Lichtkegel des Mikroskops, der auf Submikronen schließen läßt. Gleichgültig war es hierbei, ob die früheren Teilchen aus der Hydrosole durch Niederschlagen mittels Säure oder durch Elektrolyse entfernt waren. (Die Bezeichnung „Elektrolyse" kann zu Mißverständnissen führen, da es sich hierbei nur um die mechanische Fortschaffung der Teilchen durch den elektrischen Strom handelt.)

In einigen seltenen Fällen ließ sich dieser Prozeß noch einmal wiederholen, indem die so erhaltenen Goldteilchen noch einmal entfernt wurden, worauf die Rückstandslösung, mit Hydrazin versetzt, sich aufs neue — allerdings viel schwächer — färbte. Weder Farbe noch Teilchengröße in der Rückstandshydrosole zeigte einen erkennbaren Zusammenhang mit der ursprünglichen Lösung. — Hieraus ergab sich die Notwendigkeit, bei jeder untersuchten Lösung den ausgeschiedenen Teil des Goldes besonders zu bestimmen. Mit dieser unvollständigen Reduktion des Goldes erklärt sich auch wohl die Beobachtung Zsigmondys[1]), daß der durch Elektrolyte gefällte Bodensatz aus verschiedenen Goldlösungen gleicher Konzentration quantitativ nicht übereinstimmte.

Die Haltbarkeit der Goldhydrosole war im allgemeinen gut, doch zeigte sich bei einigen Lösungen mit *großen* Teilchen, sowohl rein roten, als auch blauen nach mehrwöchentlichem Stehen allmähliche Entfärbung, beginnend in den oberen Schichten der Flüssigkeit; gleichzeitig begann ein Absetzen des Goldes am Boden, ohne daß bei den roten Lösungen ein Farbwechsel zum Blau erfolgt wäre. Nach längerer Zeit war die Hydrosole farblos und hatte, wie eine Untersuchung im Ultramikroskop zeigte, alles Gold abgesetzt. Durch Aufschütteln ließ sich aber die ursprüngliche Lösung genau wieder-

---

1) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide. p. 77 Anm. 3.

herstellen, nur daß der Wiederausfall des Goldes in einigen Tagen aufs neue erfolgte. Letzterer Vorgang ließ sich durch allmähliches Anwachsen der farblosen Schicht ziemlich genau verfolgen. Es wurde nun der Versuch gemacht, aus dem Sinken der Teilchen, das infolge der Reibung gleichmäßig erfolgte, in gemessenen Zeiten die Größe der Partikel zu bestimmen, aber da sich die Resultate nicht in Übereinklang bringen ließen, wurde die Sache aufgegeben.

Zu erwähnen bleibt noch, daß die Aufbewahrung der Flüssigkeiten in Jenenser Gläsern geschehen muß, da am anderen Glase sich das Gold leicht abscheidet und festhaftet, während in ersterem selbst das ausgeschiedene sich leicht wieder aufschütteln läßt.

Die untersuchten Lösungen.

Zur genauen Untersuchung gelangten die Lösungen, die in bezug auf Farbe usw. den anfangs erwähnten Forderungen möglichst entsprachen. Die im folgenden beschriebenen Flüssigkeiten waren in der angegebenen Weise hergestellt (vgl. Tab. I und II p. 338):

A und *C* heiß mit Hydrazin (*A* durch Impfen).
B durch ätherische Phosphorlösung.
D lauwarm mit Hydrazin.
E und *F* kalt mit Hydrazin.
G kalt mit Hydrazin. (Aufgeschüttelter Bodensatz einer früher bereiteten Lösung.)
H kalt mit Hydrazin, war etwas alkalisch, durch Zusatz von etwas verdünnter Kalilauge.

Die Absorptionsmessungen.

Die Absorptionsmessungen wurden mit einem König-Martensschen Spektralphotometer der Firma Fr. Schmidt & Haensch-Berlin[1]) ausgeführt. Der Apparat ist ein Polari-

---

1) F. F. Martens u. F. Grünbaum, Ann. d. Phys. 12. p. 984. 1903.

Tabelle I.
Aussehen der Lösungen unterm Ultramikroskop.

Tabelle II.
Aussehen der Lösungen ohne Mikroskop.

Tabelle I	Lösung mit Datum der Herstellung	In der Durchsicht	In der Aufsicht	Bemerkungen
Teilchen dicht gedrängt, mäßig hell, sehr viel grüne, nur ganz vereinzelt wenig hellere rote	*A* (19./VI. 07)	rot	getrübt, mittelmäßig	Hielt sich während der Messungen ungeändert
Viele *sehr* schwach sichtbare grüne Teilchen nebst einer Anzahl wesentlich hellerer rotgelber	*B* (17./VI. 07)	rot (mehr purpur)	getrübt, wenig	Dasselbe
Recht helle grüne Teilchen, ganz vereinzelt mal ein rotgelbes	*C* (19./VI. 07)	schön hochrot	stark getrübt	Dasselbe
Eine große Zahl sehr großer, mittlerer und kleiner, ganz verschieden heller, gelb*roter* und grüner Teilchen. (Nach gründlichem Schütteln)	*D* (24./IV. 07)	tiefviolett	sehr stark getrübt	Hatte wegen großen Goldgehaltes bald nach d. Herstellg. abgesetzt, blieb aber zieml. in demselb. Zustand
Eine Anzahl ziemlich großer gelb*roter* Teilchen gleicher Helligkeit	*E* (19./VI. 07)	blau-indigo	getrübt, mäßig graugrün strahlend	Hatte sich durch Zusammenklumpen der Partikel etwas während der Mess. geändert. Vgl. später
Dasselbe; Teilchen etwas weniger hell	*F* (19./VI. 07)	" "	getrübt, ein wenig mehr als *E* strahlend	Dasselbe, nur weniger
Große Zahl gleich großer gelb*roter* Teilchen, recht hell; nur vereinzelt mal ein grünes Teilchen	*G* (17./I. 07.)	" "	sehr stark getrübt, rotbraun strahlend	Wurde vor jeder Mischung gründlich geschüttelt und hielt sich dann stundenlang unverändert
Große Zahl gelblicher Teilchen, schwächer als bei *G*, aber ziemlich hell; vereinzelte rote dazwischen	*H* (7./VII. 07)	graugrün	stark getrübt, graugrün strahlend	Hielt sich gut

D **und** *G* **kamen hauptsächlich qualitativ in Betracht, weil bei** *D* **die Teilchengröße in weiten Grenzen variierte und weil sie beide abgesetzt hatten. Für** *G* **war die Messung der Ausstrahlung im Vergleich zu** *E* **und** *F* **wichtig.**

sationsphotometer, nämlich die durch den Objektivdoppelspalt eintretenden, miteinander zu vergleichenden Lichtbündel werden durch ein doppelbrechendes Wollastonprisma in je zwei zueinander senkrecht schwingende Komponenten zerlegt. Von jedem gelangt aber nur die eine Komponente, die senkrecht zur anderen polarisiert ist, ins Okular, und so lassen sich die Vergleichsfelder im Apparat durch ein mit Teilkreis versehenes Okularnicol auf gleiche Helligkeit bringen. Das Verhältnis der Intensitäten läßt sich dann einfach ermitteln. Zur Messung der Absorption wurde am Apparate die von Hrn. Martens konstruierte Beleuchtungsvorrichtung[1]) angebracht, die die Vorschaltung verhältnismäßig langer Röhren mit Flüssigkeiten gestattet. Als Lichtquelle diente eine Nernstlampe (200 Volt, 1 Amp.), die so durch ein Gestell befestigt wurde, daß während der Messungen eine Verschiebung nicht auftreten konnte. Es zeigte sich nämlich, daß bei Benutzung intensiver Lichtquellen schon eine geringe seitliche Verschiebung ungleiche Beleuchtung beider Spalte und somit Fehler in der Messung bewirkte. Vor Beginn wurde der Apparat unter Beleuchtung mit homogenem Licht auf seine Justierung hin geprüft. Dasselbe geschah zur Kontrolle nach beendeter Untersuchung. Der Meßbereich lag zwischen den Grenzen 0,414 μ und 0,700 μ. Die beobachteten Werte lagen durchschnittlich 0,008 μ auseinander. Zum Violett hin sind die Messungen infolge störender Reflexe im Photometer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, so daß auch der durchschnittliche Fehler hier größer ist, als im übrigen Spektrum. Die Lösungen wurden zur Untersuchung in den 10 cm langen Röhren zweckmäßig verdünnt, und einmal vor dem linken, dann vor dem rechten Spalt des Photometers durchgemessen, um die Genauigkeit zu erhöhen. Die Öffnung der Eintrittsspalte betrug 0,10 mm, die des Okularspaltes ca. 0,3 mm.

In folgender Tabelle sind die berechneten Werte für die Absorptionskoeffizienten k eingetragen.

1) F. F. Martens u. F. Grünbaum, l. c.

Tabelle III.

μ	A	B	C	D	E	F	G	H
0,419	0,0348	0,0422	0,0392	0,0309	0,0481	0,0463	0,0416	0,0221
0,424	0,0394	0,0404	0,0482	0,0335	0,0461	0,0452	0,0418	0,0193
0,430	0,0346	0,0399	0,0422	0,0298	0,0448	0,0458	0,0396	0,0183
0,436	0,0357	0,0412	0,0403	0,0303	0,0426	0,0398	0,0411	0,0180
0,444	0,0357	0,0387	0,0372	0,0299	0,0408	0,0399	0,0387	0,0185
0,452	0,0379	0,0386	0,0412	0,0296	0,0403	0,0405	0,0383	0,0167
0,460	0,0365	0,0395	0,0398	0,0293	0,0402	0,0387	0,0382	0,0184
0,469	0,0372	0,0402	0,0408	0,0292	0,0386	0,0387	0,0373	0,0174
0,479	0,0425	0,0431	0,0417	0,0304	0,0383	0,0376	0,0363	0,0169
0,490	0,0446	0,0488	0,0460	0,0327	0,0376	0,0381	0,0365	0,0169
0,496	0,0485	0,0542	0,0504	0,0335	0,0385	0,0378	0,0373	0,0172
0,502	0,0535	0,0585	0,0549	0,0361	0,0399	0,0407	0,0391	0,0178
0,508	0,0614	0,0658	0,0640	0,0394	0,0414	0,0420	0,0406	0,0186
0,515	0,0655	0,0712	0,0718	0,0418	0,0432	0,0438	0,0427	0,0192
0,522	0,0724	0,0737	0,0819	0,0466	0,0455	0,0457	0,0453	0,0198
0,530	0,0724	0,0712	0,0877	0,0468	0,0448	0,0476	0,0479	0,0203
0,538	0,0682	0,0648	0,0881	0,0469	0,0465	0,0488	0,0508	0,0205
0,546	0,0604	0,0547	0,0833	0,0460	0,0484	0,0506	0,0538	0,0208
0,555	0,0526	0,0451	0,0734	0,0438	0,0496	0,0528	0,0562	0,0209
0,564	0,0439	0,0357	0,0603	0,0412	0,0503	0,0546	0,0587	0,0210
0,574	0,0355	0,0284	0,0448	0,0386	0,0518	0,0565	0,0613	0,0212
0,584	0,0262	0,0224	0,0387	0,0355	0,0523	0,0583	0,0633	0,0217
0,590	0,0218	0,0197	0,0316	0,0339	0,0536	0,0586	0,0642	0,0213
0,596	0,0206	0,0178	0,0268	0,0334	0,0540	0,0587	0,0644	0,0210
0,602	0,0211	0,0162	0,0232	0,0302	0,0549	0,0591	0,0650	0,0212
0,609	0,0190	0,0138	0,0190	0,0308	0,0557	0,0600	0,0650	0,0212
0,615	0,0168	0,0120	0,0159	0,0298	0,0568	0,0602	0,0647	0,0213
0,621	0,0142	0,0109	0,0129	0,0290	0,0567	0,0602	0,0638	0,0217
0,628	0,0132	0,0097	0,0126	0,0278	0,0583	0,0607	0,0625	0,0211
0,635	0,0089	0,0086	0,0088	0,0269	0,0590	0,0615	0,0619	0,0212
0,641	0,0099	0,0079	0,0084	0,0258	0,0595	0,0608	0,0601	0,0225
0,649	0,0132	0,0071	0,0084	0,0244	0,0593	0,0594	0,0583	0,0217
0,656	0,0118	0,0068	0,0076	0,0243	0,0602	0,0596	0,0568	0,0218
0,665	0,0118	0,0064	0,0073	0,0231	0,0608	0,0588	0,0548	0,0219
0,674	0,0065	0,0052	0,0065	0,0223	0,0618	0,0600	0,0532	0,0225
0,683	0,0074	0,0045	0,0050	0,0212	0,0625	0,0585	0,0510	0,0219
0,692	0,0065	0,0040	0,0056	0,0203	0,0631	0,0577	0,0496	0,0227
0,703	0,0043	0,0037	0,0059	0,0195	0,0640	0,0568	0,0469	0,0233

Diese Werte der Absorptionskurven sind, wie später angegeben, für gleichen Goldgehalt berechnet. Man sieht aus den Tabellen (vgl. auch die Kurven im Anhang), daß sich bei roten wie blauen Lösungen die Absorption bei gleichem Goldgehalt mit der Teilchengröße, die bei allen Lösungen eine andere ist, kaum ändert. Das Maximum liegt bei den roten Hydrosolen zwischen 525 $\mu\mu$ bis 530 $\mu\mu$. Hiermit stimmen die Resultate von Zsigmondy[1]), die an Rubingläsern und roten Lösungen erhalten wurden, überein. Das gleiche fanden Ehrenhaft[2]) an Goldhydrosole und Maxwell-Garnett[3]) an Rubingläsern. Die blauen Flüssigkeiten zeigen eine gänzlich andere Absorption, die aber bei den drei blauen Flüssigkeiten untereinander wieder sehr ähnlich ist. Das Maximum liegt hier nach dem Orangerot zu und das Minimum übereinstimmend bei ca. 0,49 μ. Die Lösung *G* zeigt schon etwas Annäherung in der Form der Kurve an die violette *D*, die augenscheinlich genügend erklärt ist, als Mischung von blauer und roter Hydrosole. Die grüngraue Lösung *H* endlich zeigt, sowohl was Menge des absorbierten Lichtes angeht, als auch in der Gestalt der Absorptionskurve, ein von den anderen Flüssigkeiten stark abweichendes Verhalten.

Messung der Ausstrahlung.

Die von den ultramikroskopischen Teilchen bewirkte seitliche Ausstrahlung, durch die die Trübung der Goldhydrosole in der Aufsicht hervorgerufen wird, ist, im Vergleich zur gesamten auffallenden Lichtenergie, in den meisten Fällen außerordentlich gering. Den Bruchteil der letzteren, der durch Strahlung verloren geht, zu bestimmen, war Aufgabe der folgenden Untersuchung, um so feststellen zu können, wieviel von dem absorbierten Licht auf Rechnung des seitlich abgebeugten zu setzen ist. Da diese ausgesandte Energie nur

---

1) R. Zsigmondy, Über wäßrige Lösungen metallischen Goldes, Ann. d. Chem. **301.** p. 47. 1898.

2) F. Ehrenhaft, l. c.

3) J. C. Maxwell-Garnett, l. c.

von der Größe der Goldteilchen und der spezifischen Intensität der Beleuchtungsquelle abhängig sein kann, mußte als möglichst kräftige Lichtquelle das elektrische Bogenlicht gewählt werden. Um von Fehlern frei zu sein, die durch Schwankungen im Kohlebogen entstehen könnten, wurde die Anordnung so getroffen, daß dieselbe Energiequelle, die zur Beleuchtung diente, direkt mit der Ausstrahlung verglichen werden konnte.

Die Theorie erfordert, daß das von kleinen Partikeln (klein gegen Lichtwellenlänge) im Winkel 90° abgebeugte Licht linear polarisiert ist. In der Tat ist dies längst beobachtet, wenn auch bei Betrachtung mit Analysator im Ultramikroskop sich zeigt, daß stets ein schwacher Bruchteil des Lichtes in der Dunkelstellung des Nicols verbleibt; dieser Rest ist unpolarisiert.

Im Widerspruch hierzu steht eine Beobachtung der Herren Stoeckl und Vanino[1]), die nach Einschaltung einer Viertelundulationsglimmerplatte vollkommenes Verschwinden des Lichtes beobachtet haben und außerdem feststellen, daß das Licht total elliptisch polarisiert war. Dagegen haben Hr. Ehrenhaft[2]) und Hr. Müller[3]), die ebenfalls an mehreren Lösungen die Ausstrahlung beobachteten, wahrgenommen, daß sie aus einem Gemisch von linear polarisiertem mit unpolarisiertem Licht bestand. Die von mir untersuchten Lösungen schickten unter 90° eine Strahlung aus, die fast vollständig linear polarisiert war. Es wurde auch der nicht polarisierte Bruchteil des ausgestrahlten Lichtes mit dem Spektralphotometer gemessen. Er betrug rund 10 Proz. vom Ganzen. — Für beide Messungen diente folgende Versuchsanordnung (Fig. 1).

An dem Spaltkopf des Photometers war ein Gestell aus Messing angeschraubt, das die Vorrichtung trug. In die eine

---

1) K. Stoeckl u. L. Vanino, Über die Natur d. sog. kolloidalen Metallösungen, Zeitschr. f. phys. Chemie 30. p. 98. 1899.

2) F. Ehrenhaft, Das optische Verhalten d. Metallkolloide, Ann. d. Phys. 11. p. 513. 1903.

3) E. Müller, Das optische Verhalten der kolloidalen Metalle, Ann. d Phys. 24. p. 1. 1907.

Seitenwand dieses Gestelles war eine Öffnung *O* eingeschnitten, groß genug, das zur Beleuchtung dienende Mikroskopobjektiv durchzulassen. Letzteres gehörte zu der, auch hierbei verwendeten, ultramikroskopischen Beleuchtungsanordnung und ließ in die Versuchsanordnung einen eng begrenzten Lichtkegel eintreten. Unter 45° Neigung gegen die Spaltkopfebene und diese Öffnung befand sich vor dem Spalt b_2 ein Glasplättchen *C* (sogenanntes Deckgläschen). Dieses reflektierte einen bestimmten Bruchteil des Beleuchtungskegels in den Spalt, während die

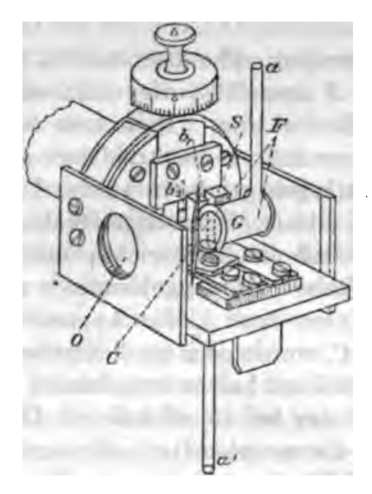


Fig. 1.

Hauptmenge des Lichtes, weiter gehend, in einen besonderen Glastrog *G* eintrat, der vor dem Spalt b_1 montiert war und die zu untersuchende Lösung enthielt. Dieser Trog bestand aus einem kurzen Stück abgeschliffenen Glasrohres von ca. 1 cm Weite, das oben und unten kleine Ansatzröhren *a* und *a'* trug zum Durchleiten der Flüssigkeit. Seitlich, dem Spalt b_1 gegenüber, befand sich ein eingeschliffenes rundes Fenster, um das abgebeugte Licht ins Photometer treten zu lassen. Alle drei Öffnungen waren durch aufgekittete, dünne Deckgläschen verschlossen. Durch das vordere Fenster (*F*) trat der Lichtkegel in den Trog, am Seitenfenster vorbei, um sich durch das hintere Fenster (*F*) auf der geschwärzten Wand des Messinggestelles

zu verlieren. Der Trog bestand aus früher erwähntem Grunde (vgl. p. 337) aus Jenaer Glas.

Ursprünglich sollte statt des beschriebenen Troges die Küvette benutzt werden, die im Ultraapparat gebräuchlich ist; sie erwies sich aber als ungeeignet, da durch Reflexion an der Rückwand der Küvette, die aus rotem Glase bestand, an der Grenzfläche Glas–Luft ein merklicher Teil roten Lichtes in das Photometer gesandt wurde; daneben wurde auch noch ein wenig andersfarbiges Licht bemerkt. Bei der Verwendung des Glastroges ließ sich reflektiertes Licht überhaupt nicht wahrnehmen.

Der Zwischenraum: Photometerspalt–Seitenfenster war durch eine Platte *S* ausgefüllt, die einen senkrechten Schlitz von gemessener Breite trug. Hierdurch ward alles übrige Licht abgeblendet, so daß nur die Strahlung von einem bekannten Abschnitt des Lichtkegels gemessen wurde. Durch eine Prüfung mit dem statt des Nicols eingesetzten Okular des Photometers wurde festgestellt, daß das Licht richtig eintrat und nicht zum Teil durch den Okularspalt weggeblendet wurde.

Vor dem anderen Spalt b_2 des Apparates, zwischen Spalt und Glasplättchen *C*, wurde noch ein lichtschwächendes Medium (in Fig. 1 der Einfachheit halber fortgelassen) angebracht; denn der wirksame Teil des bei *C* reflektierten Lichtes zeigte sich soviel stärker als die ausgesandte polarisierte Strahlung, daß ein direkter Vergleich unmöglich war. Das anfangs zur Abschwächung benutzte Rauchglas zeigte sich nicht recht brauchbar, weil es die einzelnen Farben nicht gleichmäßig genug absorbierte. Besonders nach dem Rot zu war die Absorption zu schwach. Als besser erwiesen sich geschwärzte photographische Trockenplatten, obgleich auch sie nach dem Rot zu etwas durchlässiger waren. Aus verschiedenen mehr oder weniger geschwärzten Platten wurden die besten herausgesucht und wiederholt auf ihre Absorption hin gemessen. Je nach Bedarf wurde eine stärker oder schwächer durchlässige Platte vorgeschaltet. Wichtig war es, diese Platten unmittelbar vor den Spalt zu setzen; waren sie in einiger Entfernung dahinter im Spaltkopf montiert, so zeigten die Vergleichsfelder im Apparat verschiedene Färbung, wodurch die Messung erschwert wurde. Diese verschiedene Färbung zeigt sich auch

sonst, z. B. bei Absorptionsmessungen — nur bei Anwendung weißen Lichtes —, wenn die Absorptionskurve sich plötzlich stark ändert. Es war dies auch ein Kennzeichen bei den Strahlungsmessungen für plötzliche starke Änderung der Strahlungskurve (z. B. Strahlungskurve von Lösung C und G).

Zu Beginn der Messungen wurde die Lösung in den Glastrog eingefüllt, und dann das Mikroskopobjektiv so lange verschoben, bis sich die Zone engster Einschnürung des Lichtkegels vor dem Schlitz S befand. Dieses engste Stück des Lichtkegels, bei der geringen Schlitzbreite (1,7 mm) annähernd gleich dick, vertrat die Stelle des Objektivspaltes b_1, der ebenso wie b_2 ganz weit geöffnet war. Spalt b_2 wurde entsprechend vertreten durch den Querschnitt des bei C reflektierten Lichtkegels (vgl. hierzu auch Fig. 3 p. 360). Da zur Beleuchtung ein Objektiv mit ziemlich langer Brennweite und geringer Apertur benutzt wurde, also ein langer dünner Lichtkegel entstand, waren beide „Spalte“ hinsichtlich ihrer „Öffnung“ einander gleich. Dies ließ sich auch durch Betrachtung mit dem Okular bei Beleuchtung mit homogenem Licht (vgl. folgendes) feststellen. Endlich wurde durch Höher- oder Tieferschrauben des Mikroskopobjektives der Lichtkegel so einreguliert, bis er sich genau in der Mitte der geöffneten Objektivspalte befand. Zur Kontrolle wurde Beleuchtung mit homogenem Licht — Na im Kohlebogen — verwandt. Erst wenn die vom Lichtkegel erzeugte gelbe D-Linie bei derselben Stellung der Mikrometerschraube am Beobachtungsrohr im Okular sichtbar ward, wie sonst bei Verwendung enger Spalte, war die Versuchsanordnung justiert. Während der Messungen war dann nur darauf zu achten, daß nicht durch Verschiebung des Kohlebogens der Lichtkegel seine Höhe änderte. Es wurde dies zwischendurch in der angegebenen Weise wiederholt nachgeprüft.

Wegen der gewissen endlichen Breite der leuchtenden „Spalte“ sind die gemessenen Werte für die Strahlung natürlich nicht so genau wie bei Benutzung regulärer Spalte oder gar wie bei Beleuchtung mit homogenem Licht, wenigstens da, wo die Kurven stark steigen oder fallen. Diese Stellen waren stets ausgeprägt durch die verschiedene Färbung der Gesichtsfelder.

Die zur Ausrechnung der Kurven erforderlichen Konstanten Schlitzbreite am Trog, Öffnungswinkel φ des reflektierten Lichtkegels, Absorption der geschwärzten Trockenplatte, waren durch eine Reihe von Untersuchungen bestimmt. Von besonderer Wichtigkeit war die genaue Stellung des Glasplättchens C unter 45°. Um diese zu erreichen, wurde der Spaltkopf mit Messinggestell und Glasplättchen auf dem Tisch eines Goniometers montiert und die Neigung des Plättchens so lange geändert, bis ein Lichtstrahl, der durch den Spaltkopf in der Richtung der optischen Achse des Photometers auf das Plättchen traf, von diesem genau senkrecht zum Photometerrohr reflektiert wurde. So ward eine unveränderliche Stellung des Glasplättchens gegen den Spalt gesichert (die Abweichung von dem ∢ 45° betrug 12′!). Dann wurde der Spaltkopf mit der Anordnung wieder im Photometer befestigt und senkrecht zum Beleuchtungskegel aufgestellt. Die Prüfung geschah mittels geeigneter Visiervorrichtung unter Anwendung eines Transporteurs. Diese umständliche Manipulation war nötig, weil das reflektierte Licht bei geringer Änderung des Einfallwinkels an Intensität sich verhältnismäßig stark ändert und die Intensität für einen bestimmten Winkel berechnet wurde (vgl. p. 363).

Der Meßbereich bei dieser Strahlungsmessung war infolge der Schwäche des ausgesandten Lichtes geringer als bei der Absorptionsbestimmung der Lösungen und lag zwischen ca. 445 $\mu\mu$ und 640 $\mu\mu$. In der Tab. IV sind die Werte der Strahlung des polarisierten Lichtes pro Kubikmillimeter angegeben.

Nachstehende Tabellen, ebenfalls für gleichen Goldgehalt berechnet, geben den Bruchteil des absorbierten Lichtes an, der durch seitliche Strahlung verloren geht. Man ersieht daraus, daß der größte Teil der Absorption durch Vernichtung des Lichtes im Metall zustande kommt.

Die roten Lösungen zeigen ein Maximum der Strahlung ungefähr bei 570 $\mu\mu$ bis 560 $\mu\mu$. Für 560 $\mu\mu$ hat es Maxwell-Garnett[1]) durch Rechnung für Rubinglas mit dem

1) J. C. Maxwell-Garnett, l. c. p. 250 (5).

Tabelle IV.

μ	A	B	C	D	E	F	G	H
0,446	1,48 . 10^{-4}	0,45 . 10^{-4}	5,42 . 10^{-4}	3,31 . 10^{-4}	8,52 . 10^{-4}	5,50 . 10^{-4}	13,68 . 10^{-4}	2,32 . 10^{-4}
0,454	1,51 "	0,45 "	5,38 "	3,56 "	9,43 "	6,20 "	8,75 "	2,73 "
0,462	1,48 "	0,43 "	4,10 "	2,93 "	6,83 "	5,58 "	9,12 "	2,37 "
0,472	1,48 "	0,48 "	3,86 "	3,01 "	4,80 "	5,68 "	6,83 "	3,13 "
0,482	1,46 "	0,45 "	3,78 "	2,08 "	3,89 "	5,82 "	5,76 "	2,13 "
0,493	2,42 "	0,48 "	4,56 "	2,08 "	5,23 "	5,82 "	7,41 "	2,54 "
0,499	2,35 "	0,65 "	6,77 "	2,83 "	6,18 "	5,71 "	8,19 "	3,12 "
0,505	4,06 "	0,62 "	8,76 "	3,13 "	8,81 "	7,59 "	9,38 "	3,19 "
0,511	5,06 "	0,78 "	13,36 "	6,30 "	11,10 "	10,22 "	12,65 "	4,07 "
0,518	8,53 "	0,92 "	18,67 "	7,64 "	13,86 "	12,10 "	16,57 "	4,56 "
0,526	9,46 "	1,27 "	21,93 "	8,59 "	13,40 "	11,85 "	21,60 "	4,88 "
0,534	11,13 "	1,59 "	27,02 "	11,34 "	17,00 "	15,03 "	25,43 "	5,71 "
0,542	12,45 "	2,19 "	35,32 "	12,18 "	16,61 "	16,54 "	28,36 "	5,11 "
0,551	14,27 "	2,89 "	37,41 "	14,57 "	17,03 "	15,67 "	33,40 "	6,28 "
0,560	14,32 "	2,56 "	42,76 "	17,58 "	19,01 "	18,89 "	36,94 "	5,96 "
0,569	16,81 "	2,81 "	38,58 "	20,07 "	20,48 "	21,47 "	42,84 "	5,60 "
0,579	14,23 "	2,72 "	31,17 "	21,73 "	21,34 "	23,13 "	60,23 "	5,72 "
0,590	11,24 "	2,75 "	25,83 "	27,56 "	19,43 "	19,99 "	63,02 "	6,14 "
0,596	9,21 "	2,72 "	25,56 "	23,60 "	20,81 "	21,84 "	60,53 "	5,96 "
0,602	8,86 "	2,69 "	21,81 "	24,01 "	22,73 "	26,76 "	70,98 "	6,11 "
0,609	8,70 "	2,56 "	20,37 "	24,99 "	22,10 "	24,12 "	74,72 "	5,59 "
0,615	9,93 "	2,37 "	17,66 "	19,68 "	23,36 "	31,50 "	79,60 "	5,77 "
0,621	8,43 "	2,31 "	15,50 "	29,95 "	24,80 "	32,59 "	82,82 "	5,90 "
0,628	9,86 "	2,32 "	14,53 "	34,83 "	25,84 "	31,37 "	83,57 "	6,23 "
0,635	9,64 "	2,97 "	11,50 "	—	25,08 "	38,24 "	82,37 "	5,45 "
0,641	9,12 "	2,43 "	10,48 "	—	24,12 "	37,06 "	80,32 "	5,45 "

Brechungsindex $\nu = 1{,}56$ bestimmt, unter der Annahme, daß das färbende Gold in Gestalt zahlreicher kleiner Kugeln eingebettet sei. Wie man aus der Tabelle sieht, liegt aber an dieser Stelle (560 $\mu\mu$) das Maximum der roten Hydrosole *C* (Brechungsindex 1,33), das man danach an anderer Stelle erwarten müßte. Die Lösung *C* war am genauesten gemessen wegen ihrer verhältnismäßig großen Ausstrahlung und war vollständig homogen (vgl. Tab. I). Die Verschiebung des Maximums nach dem Rot zu, die sich bei *A* und noch mehr bei *B* zeigt, überhaupt die verhältnismäßig große Zunahme der Strahlung im Rot verglichen mit der im Violett, erklärt sich leicht, wenn man berücksichtigt, daß die beiden letzten Lösungen nicht ganz frei von blauabsorbierenden, gelbrot strahlenden Teilchen waren (vgl. Tab. I), die wegen ihrer wesentlich größeren Helligkeit die ohnehin schwache Strahlung bedeutend mehr beeinflussen müssen, als etwa die Absorption.

Mit wachsender Teilchengröße nimmt die Strahlung bei den roten Lösungen rasch zu, ungefähr im Verhältnis der Teilchenvolumina, wie sich dies schon nach der Rayleighschen Theorie[1]) erwarten ließ.

Die Ausstrahlung der blauen Lösungen ist verhältnismäßig größer, als die der roten und zeigt zwei Maxima, am deutlichsten das erste nach dem Rot zu, ein zweites ungefähr bei 576 $\mu\mu$, also im Gelb, was nach dem gelbroten Aussehen der Teilchen vorauszusehen war. Bei Lösung *G* ist der Anstieg der Kurve ein außerordentlich rascher, wodurch sich die auffällige, braunrote Trübung dieser Flüssigkeit gegenüber den mehr graugrün getrübten *E* und *F* erklärt.

Die Strahlungskurve der violetten Lösung *D* bestätigt aufs beste den Schluß, den wir aus der Art der Entstehung und aus der Gestalt ihrer Absorptionskurve gefolgert hatten, daß wir diese violette Goldhydrosole als Mischung einer roten und blauen betrachten können. Die Kurve zeigt nämlich deutlich das Maximum, das sie den roten Teilchen (grünstrahlenden) verdankt und auch den Anstieg nach dem Rot zu, den die blauen Teilchen hervorrufen.

---

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 47. p. 379. 1899.

Die grüngraue Flüssigkeit *H* zeigt, wie bei der Absorption, so jetzt auch in der Ausstrahlung, besonders in der Menge derselben, von den anderen Lösungen gänzlich abweichendes Verhalten.

In der erwähnten Weise waren die Lösungen nacheinander durchgemessen und so das polarisierte Licht quantitativ bestimmt. Um nun auch das im Mikroskop und bei den — später erwähnten — Polarisationsmessungen beobachtete, unpolarisierte Licht zu messen, löste ich den Spaltkopf des Photometers, drehte ihn mit dem Messinggestell um 180° im Photometerrohr und montierte ihn aufs neue, so daß auf diese Weise die Anordnung vor den Spalten wechselte. Der Trog mit der Flüssigkeit kam in den Strahlengang von Spalt b_2 zu liegen. War also vorher von der Flüssigkeit die vertikal schwingende Komponente des ausgesandten Lichtes — in diesem Falle die polarisierte Strahlung plus der einen Komponente natürlichen Lichtes — gemessen, so jetzt die horizontale, d. h. die zweite Komponente der unpolarisierten Strahlung.

Die so erhaltenen Kurven für das natürliche Licht zeigten in ihrer Form und in der Lage der Maxima große Ähnlichkeit mit denen der polarisierten Strahlung. Sie bieten deshalb kein weiteres Interesse, zumal der Meßbereich bei ihnen geringer als bei letzteren und der mittlere Fehler entsprechend größer war, beides bedingt durch die geringere Lichtintensität.

Mit Hilfe der gefundenen Werte[1]) läßt sich der Polarisationsgrad des senkrecht ausgestrahlten Lichtes feststellen. Aus den am Schlusse befindlichen Kurven, die den „Polarisationsfaktor" bei verschiedenen Wellenlängen angeben, läßt sich ersehen, daß die Polarisation bei den verschiedenen Lösungen näherungsweise gleiche Beträge erreicht. (Polarisationsfaktor: $= P - N/P + N$, worin P die gemessene vertikal schwingende Strahlung, in der auch eine Komponente des natürlichen Lichtes enthalten ist, und N die für sich gemessene horizontal schwingende Komponente des natürlichen Lichtes bedeuten.) Die merkwürdige Ähnlichkeit der Lösungen in der

1) *Anmerkung:* Diese Werte für das natürliche Licht sind in der Dissertation des Verf. infolge eines Versehens zu klein angegeben worden.

Polarisation des ausgestrahlten Lichtes und die Ähnlichkeit der Kurven polarisierten und unpolarisierten Lichtes gab Veranlassung zu einigen Kontrollversuchen.

Da das Verhältnis von polarisiertem Licht zur Gesamtmenge hier auf einem recht umständlichen Wege ermittelt wurde, schien es wünschenswert, direkt das polarisierte mit dem natürlichen Licht zu vergleichen. Dies geschah in folgender Weise. Eine vorn und hinten durch aufgekittete Glasfenster verschlossene Glasröhre wurde mit der Untersuchungsflüssigkeit horizontal vor beide Spalte gebracht und von einem engbegrenzten Parallelstrahlenbündel (Lichtkanal) horizontal durchleuchtet (ähnlich wie bei obigen Messungen. So wurde vom Spalt b_1 das vertikal schwingende Licht (polarisiertes + Hälfte des natürlichen), vom Spalt b_2 das horizontal schwingende Licht (die zweite Komponente des natürlichen Lichtes) aufgenommen, und ein direkter Vergleich war möglich. Dabei waren die Versuchsbedingungen für beide Spalte die gleichen; denn selbst der Fehler, welcher auftrat, weil die Absorption in der Flüssigkeit die Intensität des Lichtkanals in der Lösung verringerte, ließ sich eliminieren, indem einmal das Licht von rechts nach links, dann umgekehrt am Spaltkopf vorbeigeführt und aus den beidesmaligen Messungen das arithmetische Mittel genommen wurde. Das auf diese Weise erhaltene Resultat stimmte mit dem auf die indirekte Methode erlangten gut überein. (Leider ließen sich diese Kontrollversuche nicht mehr an den erwähnten Lösungen *A* bis *H* anstellen und wurden an einer anderen roten stark strahlenden Lösung gemacht.)

Weiter wurde geprüft, ob nicht Apparatfehler das Resultat fälschen konnten. Die vorerwähnte Versuchsanordnung hatte zur Voraussetzung, daß linear polarisiertes Licht im Photometer auch nur als solches gemessen wurde. Tatsächlich aber wurde Licht, das linear polarisiert in den Apparat trat, in schwach elliptisches verwandelt, wie folgendermaßen festgestellt wurde.

Das sorgfältig justierte Photometer wurde mit der Beleuchtungsvorrichtung versehen; alsdann wurde vor seinem einen Spalt ein meßbar drehbares Nicolsches Prisma befestigt, um die Intensität des von dem Nicol bei den verschiedenen Stellungen durchgelassenen Lichtes mit der des

anderen Spaltes vergleichen zu können. Die Messungen wurden abwechselnd mit zwei Nicols vorgenommen und dabei fand sich in keiner Stellung die Intensität gleich Null, vielmehr betrug das wahrgenommene Licht, selbst in größter Dunkelstellung des Nicols, durchschnittlich 1—2 Proz. des Vergleichslichtes vom anderen Spalt. Die verwendeten Nicols waren fehlerfrei, denn brachte man sie gekreuzt vor einen Spalt, so ließ sich kein Licht mehr bemerken. Hieraus folgt, daß ca. 1,5 Proz. des vertikal polarisierten Lichtes fälschlich als horizontal polarisiertes mitgemessen wurde und von diesem abzuziehen ist. Diese Korrektur ist bei der Berechnung des in den Kurven am Schluß dargestellten Polarisationsfaktors schon vorgenommen.

Bei Gelegenheit dieser Versuche wurde ferner noch nachgeprüft, ob die in der Versuchsanordnung verwendete, geschwärzte Trockenplatte einwandfrei war und nicht etwa depolarisierend wirkte. Zu diesem Zwecke wurde die Absorptionsmessung der Platte, die unter Beleuchtung mit natürlichem Licht vorgenommen war, bei Beleuchtung des Photometers mit polarisiertem Licht wiederholt. Das gewonnene Resultat stimmte mit dem früher erhaltenen recht gut überein.

Polarisationsbeobachtungen.

Bei den Polarisationsbeobachtungen kam es vor allem darauf an, die Teilchen einzeln in polarisiertem Licht sehen zu können. Es mußte also wieder der Ultraapparat — allerdings mit einer Änderung — angewendet werden. Es wurde nämlich die Küvette mit der Untersuchungsflüssigkeit nicht horizontal am Mikroskop, sondern vertikal auf einem Goniometer in der Drehachsenrichtung des Apparates befestigt, und statt des horizontal drehbaren Fernrohres wurde das Beobachtungsmikroskop angebracht. Hierdurch war es möglich, das Mikroskop nicht allein senkrecht zum Beleuchtungskegel, sondern unter jeder beliebigen Neigung gegen denselben zu benutzen. Im Tubus des Mikroskops befand sich — um die optische Achse drehbar — ein Babinetscher Kompensator und im Okular ein analysierendes Nicolsches Prisma. Beide ließen sich aber schnell herausnehmen, um zwischendurch mit gewöhnlichem Mikroskop beobachten zu können. Die Drehbar-

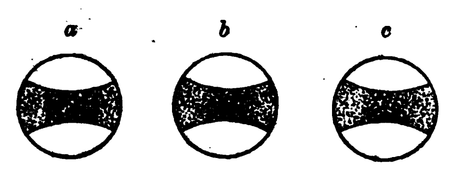
keit des letzteren sollte zur Feststellung dienen, unter welchem Winkel gegen den Beleuchtungskegel das Maximum der Polarisation läge. Diese Messung war undurchführbar, weil auch in Dunkelstellung des Nicols, die Neigung des Mikroskops mochte sein, welche sie wollte, das Licht nie völlig verschwand (wegen des vorher erwähnten natürlichen Lichtes). Die erhaltenen Resultate waren zu unsicher, doch schien nach ihnen das Maximum der Polarisation unter 90° gegen die Beleuchtungsstrahlen zu liegen. Dies geht übrigens ohne weiteres aus den bei dem Winkel 90° vorgenommenen Strahlungsmessungen des polarisierten Lichtes hervor, wonach letzteres ungefähr 90 Proz. der Gesamtstrahlung betrug. Es ergibt sich nämlich aus den Beobachtungen des Hrn. Müller[1]), daß das Polarisationsmaximum stets bei 90° liegt, sobald der polarisierte Bruchteil des Lichtes den unpolarisierten so stark überwiegt. Unter diesem Winkel wurden dann die in folgender Tab. V angeführten Beobachtungen angestellt. — Zur Beleuchtung diente einmal natürliches Licht, dann auch linear polarisiertes, das durch ein Nicolsches Prisma in der Beleuchtungsanordnung erzeugt wurde.

Endlich ist noch über eine merkwürdige Erscheinung zu berichten, die in einigen Fällen (vgl. Tabelle V) beobachtet wurde.

Während man nämlich im gewöhnlichen Ultramikroskop die Goldteilchen wie leuchtende Sternchen durcheinanderwirbeln sieht, ließ sich in polarisiertem Licht eine eigentümliche Änderung ihrer punktförmigen Gestalt wahrnehmen. Die Teilchen erschienen auseinandergezerrt, und zwar in zwei Richtungen, horizontal und vertikal, bisweilen nur in einer allein, manchmal in beiden zugleich. In diesem Falle bildeten sie eine Art Kreuz. Auffällig ist, daß die Erscheinung bei allen blauen, auch bei der violetten Lösung deutlich wahrgenommen wurde, nicht aber bei der roten Hydrosole *C*, obschon in dieser die Teilchen erheblich größer waren, als bei den blauen Flüssigkeiten *E* und *F*. Es weist dies auf einen charakteristischen Unterschied in der Gestalt der blauen

1) E. Müller, l. c.

und roten Teilchen hin. Das Aussehen der Teilchen im Mikroskop in dieser Änderung war etwa dieses:



a Vertikal in die Länge gezogene Teilchen.
b Horizontal in die Länge gezogene Teilchen.
c In beiden Richtungen zugleich: kreuzförmig.

Fig. 2.

Hierbei möchte ich darauf hinweisen, daß die beobachtete Gestaltsänderung der Teilchen nicht zusammenhängen kann, mit dem von Hrn. Siedentopf[1]) erwähnten Auftreten der Doppelstäbchen in polarisiertem Licht, die jedenfalls nur bei starker Vergrößerung sichtbar sind, während bei diesen Untersuchungen nur mäßige Vergrößerung (Objektiv 3 von Leitz-Wetzlar) verwendet wurde; außerdem war diese Erscheinung zum Teil ohne Analysator sichtbar.

Aus den Beobachtungen mit dem Babinetschen Kompensator ergibt sich, daß das ausgesandte Licht partiell linear — nicht etwa elliptisch — polarisiert ist. Es entsteht nun die Frage, wie der wahrgenommene unpolarisierte Bruchteil entstanden sein kann. Das Nächstliegende wäre, daß das natürliche Licht durch wiederholte Reflexion an den dicht gedrängten Teilchen hervorgerufen würde. Eine andere Möglichkeit wäre die, daß die Teilchen mit ihrer Form dafür verantwortlich zu machen sind. Die Gestalt kleiner Kugeln anzunehmen, wie dies in der Theorie geschehen ist, ist jedenfalls nur annäherungsweise erlaubt. Auch ist sicher anzunehmen (z. B. nach p. 352 unten), daß die Teilchen in roten und blauen Lösungen ganz verschiedene Form besitzen. Vielleicht wirken bei der Entstehung des unpolarisierten Lichtes beide Ursachen zusammen.

---

1) H. Siedentopf, Ann. d. Phys. 10. p. 12. 1903.

Tabelle V.

Mit Analysator im Mikroskop betrachtet; die Verzerrung der Teilchen am sichersten bei *D*, dann *F*, *E* und *G*.

Mit Analysator betrachtet Mit natürlichem Licht beleuchtet				Mit polarisiertem Licht beleuchtet	
Lösung	Maximum der Polarisation	Größte Dunkelheit im Analysator	Rest des Lichtes und Farbe	Polarisator ⊥ zur Ebene Lichtkegel-Mikroskop	Polarisator ∥ zur Ebene Lichtkegel-Mikroskop
A	Liegt bei ca. 90° gegen Beleuchtungskegel. Messung unsicher	Bei 90° Neigung der Polarisationsebene im Analysator gegen die Ebene Mikroskop-Beleuchtungskegel	grüne Farbe; Teilchen noch einzeln sichtbar (?)	wie nebenstehendes	schwach grünlich
B			etwas mehr rötlich als *A*. Teilchen nicht einzeln trennbar	nichts Besonderes erkennbar	dasselbe, nur schwächer
C			Teilchen einzeln sichtbar; grünlich	Teilchen einzeln punktförmig sichtbar	dasselbe, nur schwächer
D			die deutlich erkennbaren Teile erscheinen in die Länge gezogen, u. zwar wenn der Analysator ⊥ steht zur Ebene Mikroskop-Lichtkegel vertikal $^{0\,0}_{\,0}$, wenn ∥ zur Ebene Mikroskop-Lichtkegel horizontal ∘∘	Teilchen schon ohne Analysator als Stäbchen $^{0\,0}_{\,0}$ vertikal sichtbar. Mit Analysator ∥ zur Ebene Mikroskop-Lichtkegel dasselbe. Wenn Analysator ⊥ zur Ebene Lichtkegel-Mikroskop schwache Kreuzung der Teilchen	Analysator ⊥ zur Ebene Mikroskop-Lichtkegel, Kreuzung der Teilchen. Analysator ∥ zur Ebene Mikroskop-Lichtkegel dasselbe, nur viel schwächer
E			rötlich, ziemlich schwach, Teilchen einzeln sichtbar	Teilchen punktförmig; nur wenn Analysator ⊥ zur Ebene Mikroskop-Lichtkegel gekreuzt	auffallend rötliche Färbung; von Kreuzchen nichts zu sehen
F			dasselbe	Teilchen einzeln sichtbar, aber deutlich gekreuzt, gleichgültig, wie der Analysator steht	dasselbe, Färbung rötlich
G			heller als *E* und *F*, rötlich; Teilchen deutlich erkennbar	Kreuzung schlecht ausgeprägt	ausgesprochen rote Färbung; sonst dasselbe
H			Farbe rötlich, Teilchen in die Länge gezogen wie bei *D*	wie bei *D*	Stäbchen nicht mehr erkennbar. Helligkeitsunterschied größer als bei den anderen Flüssigkeiten

Tabelle VI.

Untersuchung mit Babinets Kompensator.

Lösung	Beleuchtung mit natürlichem Licht		Beleuchtung mit polarisiertem Licht		
	Stärkste Streifen und Farbe	Drehung des Kompensators	Polarisator senkrecht zur Ebene Mikroskop-Beleuchtungskegel	Polarisator parallel zur Ebene Mikroskop-Beleuchtungskegel	Bemerkung
A	bei 45° Neigung gegen die Horizontale sind die Streifen am kräftigsten	Bei der Drehung des Kompensators (incl. Analysators) um 90° wechseln die zum Faden symmetrischen Streifen maximaler Dunkelheit mit größter Helligkeit ab	kräftige braunrote Streifen	sehr schwach wahrnehmbare Streifen	Letztere Streifen nur wahrnehmbar, wenn nicht scharf auf den Lichtkegel eingestellt war
B	Farbe braunrot, Stärke mittel		dasselbe	Streifen nicht mehr erkennbar	
C	dasselbe		dasselbe	Streifen recht schwach	
D	dasselbe, aber schwächere Streifen als oben		dasselbe	recht deutliche Streifen	
E	Streifen stärker als bei *A*, *B*, *C* und *D*		dasselbe	schwache Streifen	
F	dasselbe		dasselbe	dasselbe	
G	dasselbe		Streifen mäßig hell	recht schwache Streifen	
H	Streifen mittelstark		Streifen kräftig	deutlichere Streifen	

Zählung im Ultramikroskop.

Durch die zweite Untersuchung im Ultraapparat sollte festgestellt werden, ob die Lösungen im Lauf der Messungen sich geändert hatten, ferner war möglichst genau die durchschnittliche Teilchengröße zu ermitteln.

Die roten Lösungen *A*, *B* und *C* waren gänzlich unverändert, die violette *D* hatte vielleicht (?) etwas stärker abgesetzt. Für diese Lösung hat die angegebene Teilchengröße auch nur bedingten Wert, denn von Anfang an enthielt die Hydrosole neben kleinen Teilchen ganz unverhältnismäßig hellere und größere. — Die blauen Lösungen *E* und *F* hatten unter dem Mikroskop ihr Aussehen etwas geändert.

E eine große Zahl *rot*gelber Teilchen von mittlerer Helligkeit, daneben eine geringere Zahl mehr gelber. *F* eine Anzahl *rot*gelber Teilchen, wie *E*, von mittlerer Helligkeit, daneben eine Zahl ziemlich heller gelblicher. Keine andersfarbigen (vgl. Tab. I u. II). Beide Lösungen, die an der Gleichartigkeit ihrer Teile eingebüßt hatten — durch beginnendes Zusammenklumpen (?) —, wurden auf Absorption und Strahlung aufs neue durchgemessen. Das Resultat war bei den Absorptionsmessungen dasselbe. Die Strahlung dagegen hatte ein wenig zugenommen. (Die Zahlenwerte in Tab. IV entsprechen letzterer Messung.)

Bei Hydrosole *H* und *G* wurden irgendwelche Änderungen nicht weiter bemerkt.

Die Zählung der Teilchen wurde an allen Lösungen wiederholt, bei zehn-, zwanzig-, vierzigfacher Verdünnung durchgeführt und der Mittelwert aus den gemachten Beobachtungen genommen. (Zur Beleuchtung diente: Objektiv *a a*, zur Beobachtung: *D*, Zeiss-Jena.) Bei der Flüssigkeit *B* ließ sich die Messung nicht durchführen; die grünen, für die rote Hydrosole charakteristischen Teilchen waren zwar in der konzentrierten Lösung gerade noch sichtbar, verschwanden aber, wenn die Lösung so weit verdünnt war, wie es die Zählung erforderte. Sie standen also etwas über der Grenze der Auflösbarkeit mit Bogenlicht und werden einer Größenordnung von ca. 20 $\mu\mu$ entsprechen. Die Mittelwerte der anderen Lösungen für die Zahl der Teilchen in 1 cmm waren:

A	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*
$11{,}22 . 10^6$	$5{,}724 . 10^6$	$7{,}013 . 10^6$	$3{,}782 . 10^6$	$5{,}727 . 10^6$	$2{,}549 . 10^6$	$4{,}922 . 10^6$

Im Abschnitt über Herstellung der Lösungen (vgl. p. 335 bis 336) ist berichtet worden, daß in den Goldhydrosolen häufig ein Teil des Goldchlorids unreduziert zurückbleibt. Wird nach Niederschlagen des kolloidalen Goldes eine derartige Rückstandslösung mit Hydrazinhydrat versetzt, so färbt sich die Lösung aufs neue und wandelt sich in eine kolloidale Flüssigkeit um. Dieser Vorgang ließ sich auch direkt im Ultramikroskop verfolgen. — Verschiedentlich wurde eine solche klare Rückstandslösung im Ultramikroskop untersucht; abgesehen von ein oder zwei gröberen Gold- und Staubteilchen im erleuchteten Volum, schien die Lösung frei von suspendierten Partikeln, denn auch nicht der diffuse Schein, wie ihn eine Hydrosole mit Submikronen aussendet, war erkennbar. Ließ man nun durch den Trichter der Küvette Hydrazinhydrat eintreten, so tauchten mit einem Schlage in dem vorher ein oder zwei Teilchen enthaltenden Volum eine große Zahl — 20—30 oder mehr — Teilchen mäßiger Helligkeit auf, und die Lösung, in der Durchsicht betrachtet, erschien lebhaft gefärbt. Bisweilen wurde das Gold auch in Submikronen ausgeschieden; man sah dann das plötzliche Auftauchen eines diffusen Scheines, der in stärkerer Verdünnung verschwand.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß es zur Wahrnehmung der kolloidalen Goldteilchen nicht immer des Ultramikroskops bedarf. Es ist nur bei Betrachtung im durchfallenden Licht darauf zu achten, daß die von den einzelnen Partikeln entstehenden Beugungsbilder sich nicht übereinanderlagern können und so die Erscheinung verwischen. Bringt man einen Tropfen einer Goldhydrosole auf ein Objektglas und läßt denselben langsam verdunsten, so scheidet sich das Gold entsprechend dem allmählichen Verdunsten des Tropfens in konzentrischen Ringen ab; legt man dann diese Platte unter ein Mikroskop mit hinreichender Vergrößerung (benutzt wurde ein Objektiv von Leitz-Wetzlar, Nr. 9) und beleuchtet mit durchfallendem, intensivem Licht (Bogenlampe), so sieht man das Gold in schwarzen Punkten ringförmig angeordnet. Kennt man die Größe des Tropfens, so ist durch einfache Auszählung wie beim Ultramikroskop die Möglichkeit gegeben, die Größe der Teile zu bestimmen. Der Vorteil hierbei ist, daß die Bewegung der Teilchen fortfällt, die die Zählung stets erschwert;

der Nachteil, daß eine Farbe der Teilchen wie im Ultraapparat nicht erkennbar ist und ferner, daß wahrscheinlich auch die Sichtbarkeitsgrenze höher liegt. Versuche in dieser Richtung wurden nicht unternommen. Eine derartig beobachtete Hydrosole enthielt eine mittlere Teilchengröße von 60 $\mu\mu$.

Goldbestimmung.

Daß eine besondere Goldbestimmung des kolloidal ausgefällten und in Lösung befindlichen Metalls nötig war, hat sich aus früherem ergeben. Die Bestimmung wurde auf zweierlei Weise ausgeführt, elektrolytisch und durch Eindampfen. Die Elektrolyse wurde bei allen Lösungen wiederholt. Anfangs wurde ein U-förmiges Glasgefäß benutzt, in das als Elektroden Platinbleche eintauchten. Da das Leitvermögen der Hydrosole wegen Benutzung möglichst reinen Wassers außerordentlich gering ist, konnte hohe Spannung verwendet werden. Elektrolysiert wurde mit 440 Volt und 0,1—0,3 Milliamp., je nach Leitfähigkeit der Lösung. Um die auftretende, starke Erwärmung zu verhindern, stand das Glasgefäß in einem Kühlbade, durch das beständig kaltes Wasser geleitet wurde. Erhitzte sich die Flüssigkeit dennoch über ein gewisses Maß, so setzte sich an den Glaswänden ein feiner Goldbelag an. Aus diesem Grunde wurde die Messung an allen Lösungen wiederholt, mit dem Unterschied, daß statt des Glasgefäßes ein größerer Platintiegel benutzt wurde, der gleichzeitig als Kathode diente; das Platinblech als Anode wurde beibehalten. Vor Beginn der Untersuchung wurde die Kathode ausgeglüht und sorgfältig gewogen; dasselbe geschah nach beendeter Messung, um die Gewichtszunahme festzustellen. Da der Platintiegel nach längerem, wiederholtem Glühen seine Oberfläche änderte, wurde er vor jeder Messung aufs neue blank geputzt. — Jede Einzeluntersuchung dauerte je nach Beschaffenheit der Lösung 2—7 Stunden. In Hydrosole mit groben Teilchen wanderte das Gold schneller, als in solcher mit feinen. Ob alles kolloidale Gold ausgeschieden war, wurde, wie früher erwähnt, durch die absolute Farblosigkeit der Lösung in dickeren Schichten und durch Betrachtung im Ultramikroskop festgestellt. Gewöhnlich sah man in dem Licht-

kegel noch einzelne gröbere Teilchen schweben, die aber zur Gesamtmenge in keinem Verhältnis standen.

Es war jetzt nur die Frage, ob tatsächlich auch nur das kolloidale Gold so abgeschieden war. Um dies zu kontrollieren, wurde die Elektrolyse der Rückstandslösung noch einige Stunden fortgesetzt und die Kathode aufs neue gewogen. Eine Gewichtszunahme, die nicht innerhalb der Wägefehler gelegen hätte, war nicht zu bemerken. Daß aber die Lösung noch Goldchlorid enthielt, zeigte sich bei Zusatz von Hydrazinhydrat. Die Höchstmenge von unreduziert gebliebenem Golde, die beobachtet wurde, betrug ca. 10 Proz., bei mehreren Flüssigkeiten wurde unreduziertes Gold überhaupt nicht gefunden. Ob das kolloidale Gold durch Elektrolyse entfernt oder durch Elektrolyte niedergeschlagen wurde, blieb sich für die Rückstandslösung gleich. Von jeder Hydrosole wurden 100 ccm zu einer Messung verbraucht, sowohl bei der Elektrolyse als auch beim Eindampfen. Hierzu wurde erst das Gold durch Zusatz von Elektrolyten niedergeschlagen, die klare Flüssigkeit bis auf einen geringfügigen Rest abgehebert und der Rest eingedampft. Als Mittelwert aus diesen Bestimmungen ergab sich für die verschiedenen Lösungen auf 100 ccm ein Goldgehalt:

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*
2,0	7,2	2,9	8,6	1,5	1,4	2,0	4,7 mg

Gemeint ist nur der Teil des Goldes, der in der Lösung von Anfang an ausgeschieden und allein optisch wirksam war. Aus den gefundenen Einzelwerten ergab sich, daß größere Fehler bis etwa 15 Proz. nicht ausgeschlossen sind.

Mit Hilfe der Zahlen auf p. 356 wurde aus der gefundenen Goldmenge als mittlerer Teilchendurchmesser bestimmt:

A	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*
38	51	69	47	40	59	63 $\mu\mu$

Interessant sind die auf dem Platinblech erhaltenen Goldniederschläge. Im reflektierten Licht betrachtet, gibt der ausgeglühte Goldüberzug die Farbe der entsprechenden Lösung, Blau, Rot, bzw. Violett, wieder. Dies spricht auch gegen die Auffassung, daß die Farben durch Resonanz der in den Flüssigkeiten eingebetteten Goldteilchen entständen — da die Wellenlänge des Lichtes in Luft sehr verschieden von der in Wasser

ist —, zeigt vielmehr, daß durch Stoff und vornehmlich Gestalt der Teilchen die Färbung bewirkt wird.

Berechnung der Zahlenwerte.

Zur Ermittlung der Absorption wurde durch direkte Messung am Photometer das Verhältnis der Helligkeiten der Vergleichsfelder J/J_0 bestimmt. Hieraus berechnet sich die Absorption nach der Formel:

$$J = J_0 \, . \, e^{-kx},$$

worin J und J_0 die Intensitäten, k den Absorptionskoeffizienten und x die Schichtdicke des absorbierenden Mediums bedeuten. x ist hier gleich der Länge der Absorptionsröhre, gemessen in mm, dividiert durch den Verdünnungsgrad der Hydrosole; k bedeutet den Lichtverlust pro Kubikmillimeter. In den Kurven sind die für k berechneten Werte als Ordinaten eingetragen.

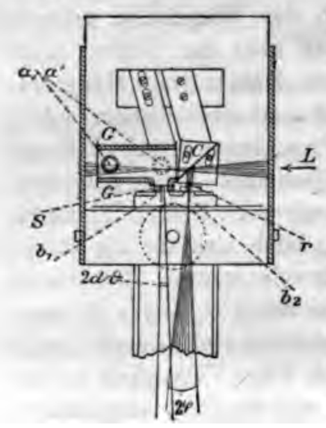


Fig. 3.

Entsprechend der Absorption pro Kubikmillimeter, wurde auch die Strahlung des abgebeugten Lichtes pro Kubikmillimeter berechnet. Es sei hier nur die Berechnung für den vertikal schwingenden Teil der Strahlung besprochen, da sie bei dem horizontal schwingenden Teil durchaus analog zu machen ist. Das in das Photometer durch den Spalt b_1 eintretende Licht ist allein durch die senkrecht schwingende Komponente des Beleuchtungskegels erregt. Ist die Amplitude der von dieser Komponente in einem Volumenelement der trüben Lösung erregten Strahlung im Abstande $1 : A_0$, so ist sie im Abstand r:

$$A = \frac{A_0 \, . \cos \vartheta}{r},$$

wo ϑ den Winkel des Strahles mit der Vertikalen bedeutet; also die Intensität $A^2 = \frac{A_0^2 \, . \cos^2 \vartheta}{r^2}$.

Demnach geht durch ein Flächenelement $r^2 . \cos \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$ im Abstand r von der Lichtquelle die Lichtmenge:

$$\begin{aligned} dA &= A^2 \, . \, r^2 \, . \cos \vartheta \, . \, d\vartheta \, . \, d\varphi \\ &= A_0^2 \, . \cos^2 \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi, \end{aligned}$$

folglich ist die gesamte entsandte Lichtmenge, die durch die vertikal schwingende Komponente des Beleuchtungskegels erregt wird:

$$A = A_0^2 \cdot 2\pi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \cos^3 \vartheta \, d\vartheta.$$

$$= \frac{8\pi}{3} \cdot A_0^2 .$$

Nun gelangt nicht die gesamte Lichtmenge zur Messung, sondern nur der Bruchteil, der in dem praktisch als unendlich klein zu betrachtenden Öffnungskegel: „Spalt–Eintrittspupille des Photometers" enthalten ist. Bezeichnen wir also den Öffnungskegel mit $\pi \cdot d\vartheta^2$, so ist der bestimmte Bruchteil:

$$A_0^2 \cdot \pi \, d\vartheta^2 \Big/ \frac{8\pi}{3} A_0^2 = \frac{3}{8} d\vartheta^2 .$$

Bezeichnet man ferner die für die Strahlung in Betracht kommende Länge des Beleuchtungskegels mit L, mit x die Lichtmenge, die von einem mit der Intensität 1 beleuchteten Kubikmillimeter ausgesandt wird, mit A_1 die zur Beleuchtung der Hydrosole *wirksame* Lichtmenge (Intensität der vertikal schwingenden Komponente × Querschnitt des Beleuchtungskegels), so ergäbe sich — ohne die Verluste, die das abgebeugte Licht noch erfährt — die ins Photometer tretende Lichtmenge:

$$J_1 = \frac{x \cdot L \cdot A_1 \cdot d\vartheta^2 \cdot 3}{8} .$$

Nun erfährt dieselbe aber eine zweimalige Schwächung, einmal durch Absorption in der Hydrosole selbst, weil ja der Lichtkegel nicht unmittelbar neben dem Seitenfenster vorbeigehen kann, zweitens durch Absorption und Reflexion am Seitenfenster. Bezeichnet man die Durchlässigkeit der Flüssigkeit für den Abstand: Lichtkegel-Seitenfenster mit D, die des Fensters mit F, so ist

$$J_1 = \frac{x \cdot L \cdot 3 \, d\vartheta^2 \cdot D \cdot F \cdot A_1}{8} .$$

Um das Verhältnis der *wirksamen* Lichtmenge des Beleuchtungskegels A_1 mit der ursprünglich vorhandenen A zu ermitteln, so ist zu bedenken, daß A dreimal verringert wurde, erstens durch die Reflexion an dem schrägen Glasplättchen C, zweitens durch Reflexion und Absorption im Vorderfenster des Troges und drittens durch Absorption in der Hydrosole. Das

Glasplättchen C reflektiert von der vertikal schwingenden Komponente des Lichtes einen gewissen Bruchteil R_s. Der Lichtverlust am Vorderfenster ist ebensogroß wie am Seitenfenster, d. h. der durchgelassene wirksame Bruchteil F. Die Absorption in der Hydrosole wird bei der Ermittelung von L mitberücksichtigt werden und kommt daher hier nicht mit in Betracht. Es ergibt sich also:

$$A_1 = A.(1 - R_s).F,$$

folglich:

$$J_1 = \frac{3\,x\,L.d\vartheta^2.D.F^2.(1-R_s).A}{8}.$$

Auf der anderen Seite ist die zum Vergleich dienende Lichtmenge J_2 zu ermitteln. Der vom Glasplättchen C reflektierte, wirksame Bruchteil A_2 breitete sich in einem Öffnungskegel W aus; von letzterem kam wieder nur der Bruchteil in Frage, den der Öffnungswinkel: „Spalt–Eintrittspupille" herausschnitt, also $\pi\,\partial\vartheta^2/W$ oder $\partial\vartheta^2/\alpha^2$, wo α den Kegelwinkel bedeutet.

Von dem Glase wird ein Bruchteil R_p der horizontal schwingenden Komponente des Lichtes reflektiert. Diese Komponente ist genau gleich der vertikal schwingenden, also A.

Zu beachten ist ferner, daß nach p. 351 nach 1,5 Proz. des vertikal schwingenden Lichtes R_s mitgemessen werden; dieser Teil darf nicht gegen R_p vernachlässigt werden, da R_p bedeutend kleiner als R_s ist (ungefähr $^1/_9$). Schließlich tritt noch eine Schwächung des Lichtes durch die geschwärzte Trockenplatte ein. Ihre Durchlässigkeit sei r. Es ergibt sich also

$$A_2 = A(R_p + 0{,}015\,R_s)\,r.$$

Demnach ist die ins Photometer eintretende Lichtmenge

$$J_2 = A\cdot\frac{(R_p + 0{,}015\,R_s)}{\alpha^2}\cdot r\cdot\partial\vartheta^2.$$

Am Photometer gemessen, ist das Verhältnis:

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{3\,x.L.D.F^2.\alpha^2(1-R_s)}{8.(R_p + 0{,}015\,R_s).r},$$

folglich:

$$x = \frac{J_1}{J_2}\cdot\frac{8.(R_p + 0{,}015\,R_s).r}{3\,\alpha^2.L.D.F^2.(1-R_s)}.$$

Von den in dieser Formel vorkommenden Werten wurden durch direkte Messung ermittelt:

$$\frac{J_1}{J_2},\quad r,\quad \alpha,\quad F.$$

R_s und R_p, die beiden Komponenten des am Glasplättchen

reflektierten Lichtes wurden nach den Fresnelschen Formeln berechnet. Hiernach ergibt sich für *einmalige* Reflexion die eine Komponente

$$\sigma_1 = \frac{\sin^2(\varphi - \chi)}{\sin^2(\varphi + \chi)},$$

und die andere

$$\sigma_2 = \frac{\operatorname{tg}^2(\varphi - \chi)}{\operatorname{tg}^2(\varphi + \chi)}.$$

φ und χ bedeuten Einfalls- und Brechungswinkel. Ersterer war bekannt ($= 45^{\circ}$), letzterer wurde berechnet, nachdem der Brechungsexponent des benutzten Glases mit Pulfrichs Totalreflektometer bestimmt war. Für das gesamte, an Vorder- und Rückwand des Plättchens, reflektierte Licht ergibt sich:

$$R_s = 2 \,.\, \sigma_1 \,.\, (1 - \sigma_1). \quad R_p = 2 \,.\, \sigma_2 \,.\, (1 - \sigma_2).$$

Der von der Hydrosole im Trog durchgelassene Teil des ausgestrahlten Lichtes D wurde aus der Absorptionsformel: $D = e^{-k \,.\, d}$ ermittelt, worin d — der mittlere Abstand zwischen Lichtkegel und Seitenfenster — durch Ausmessung und k durch die vorangegangene Absorptionsmessung bekannt war.

Endlich war für L nicht die gemessene Schlitzbreite einzusetzen, denn die ausgesandte Strahlung ist nur so lange der Länge des leuchtenden „Spaltes" proportional, als man die Intensität in ihm konstant annehmen kann. Dieselbe nimmt aber durch Absorption in der Flüssigkeit ab. — Bedeuten l_1 den Weg, den der Lichtstrahl vom Eintrittsfenster bis zum Schlitzanfang zurückzulegen hatte, l_2 die Schlitzbreite, so ist die wirksame Länge des Lichtkegels gegeben durch

$$L = \int_{l_1}^{l_1 + l_2} e^{-k y} \, d y,$$

worin k wieder aus der Absorptionsmessung zu entnehmen ist.

Alle untersuchten Lösungen wurden auf gleichen Goldgehalt berechnet, für eine Konzentration von 0,0025 Proz. Gold, indem sowohl Absorptionskoeffizient als auch Strahlung einer jeden Lösung einfach dem Goldgehalt proportional angenommen wurden, was bei der geringen Dichtigkeit der Teilchen zweifellos richtig ist.

Die Teilchengröße wurde unter Annahme von Kugelgestalt berechnet als:

$$\sqrt[3]{\frac{\pi}{6} \cdot \frac{m}{n \,.\, s}},$$

worin m den Goldgehalt im cmm, n die Zahl der Teilchen darin, s spezifisches Gewicht des Goldes bedeuten.

Zusammenfassung.

I. Es ist eine Methode gewonnen worden, um das von kolloidalen Lösungen seitlich abgebeugte Licht quantitativ zu bestimmen.

II. Aus diesen Strahlungsmessungen im Vergleich mit den Absorptionsmessungen ergibt sich, daß im allgemeinen nur ein geringer Teil des Lichtes durch seitliche Strahlung verloren geht und die Hauptmenge im Metall vernichtet wird. Nur in der blauen Lösung G war der durch Strahlung im Rot bedingte Lichtverlust beträchtlich, im Vergleich zur gesamten Absorption. Eine Erklärung der Farbenerscheinung durch Resonanz ist nicht möglich. Dagegen sprechen auch

III. die auf Platinblechen erhaltenen, ausgeglühten Goldüberzüge, die die gleiche Farbe — rot bzw. blau — zeigten, wie die Lösungen, aus denen sie erhalten wurden, obschon die Wellenlängen des Lichtes in Luft und Wasser stark verschieden sind.

IV. Die Strahlungskurven stehen bei den roten Lösungen im Verhältnis der Teilchenvolumina zueinander.

V. Die Strahlung in homogenen, roten Lösungen (grüne Teilchen) zeigt ein Maximum bei 560—570 $\mu\mu$, in blauen (rotgelbe Teilchen) ein geringes bei 570 $\mu\mu$, ein stärkeres im Rot. Die violette Lösung (rotgelbe und grüne Teilchen) entspricht einer Mischung von blauer und roter Hydrosole. Die graugrüne Lösung H (gelbliche Teilchen) zeigt verhältnismäßig geringe Strahlung ohne ausgeprägtes Maximum.

VI. Der Absorptionskoeffizient des Goldes in Hydrosole verhält sich anders wie der des kompakten Goldes. Die Absorption zeigt in roten Flüssigkeiten ein deutliches Maximum bei 525—530 $\mu\mu$. In blauen Flüssigkeiten, die nicht das einheitliche Verhalten der roten zeigen, liegt ein Minimum bei 490 $\mu\mu$, und ein Maximum schwankend in gelb-orange-rot. Die graugrüne Lösung H zeigt ziemlich gleichmäßige Absorption.

VII. Die Polarisationsmessungen ergeben, daß das ausgestrahlte Licht partiell linear polarisiert ist und zwar liegt

das Maximum bei 90°, wie sich aus der gemessenen Menge polarisierten Lichtes (ungefähr 90 Proz.) ergibt.

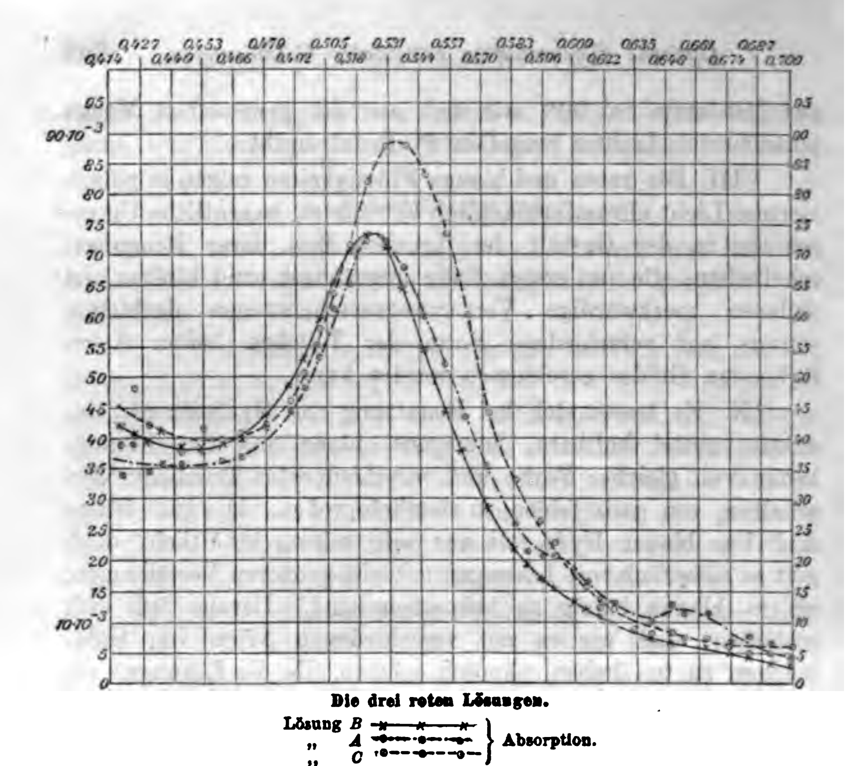
VIII. Die roten und blauen Flüssigkeiten zeigen in polarisiertem Licht ultramikroskopisch betrachtet, wesentliche Unterschiede in der Gestalt der Teilchen bzw. ihrer Beugungsscheibchen, die im ersten Falle ungeändert rund bleiben, im anderen merkwürdige Verzerrungserscheinungen darbieten, woraus auf verschiedene Form der Teilchen beider Arten färbenden Goldes geschlossen werden kann.

IX. Es lassen sich bei Benutzung von Hydrazin als Reduktionsmittel haltbare, homogene, blaue und rote Flüssigkeiten von gleicher Farbe und verschiedensten Teilchengrößen erhalten, von ganz feinen zu ziemlich großen. Die ganz feinen sind bei blauer Hydrosole nur sehr schwer erhältlich, doch gibt es sicherlich rote Lösungen mit viel gröberen Verteilungen, als in blauen häufig zu bekommen sind. Daraus läßt sich schließen, daß wir es mit verschiedenen Arten von Goldteilchen zu tun haben, nämlich solchen, die die Lösungen rot färben, und solchen, die eine blaue Farbe hervorbringen. Sie können getrennt oder nebeneinander auftreten. In diesem Falle bildet sich violette Hydrosole. Ob die gelblichen Teilchen in der graugrünen Lösung *H* noch eine eigene Kategorie bilden, oder durch Zusammenklumpen entstanden sind, bleibt dahingestellt.

X. Diejenigen blauen Flüssigkeiten, deren Teilchen durch Zusammenklumpen einfacher Goldpartikelchen entstanden sind, zeigen sich von den blauen Lösungen mit einfachen Partikelchen, bei Betrachtung mit bloßem Auge, verschieden; die einen strahlen stark *rotb*raun, die anderen mehr graugrün. Ein Beispiel für erstere ist Lösung *G*, für letztere *E* und *F*.

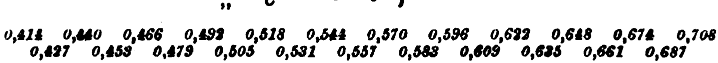
XI. Es ist nicht immer alles vorhandene Gold auch kolloidal ausgeschieden, was für Berechnung der Teilchengröße in Betracht kommt.

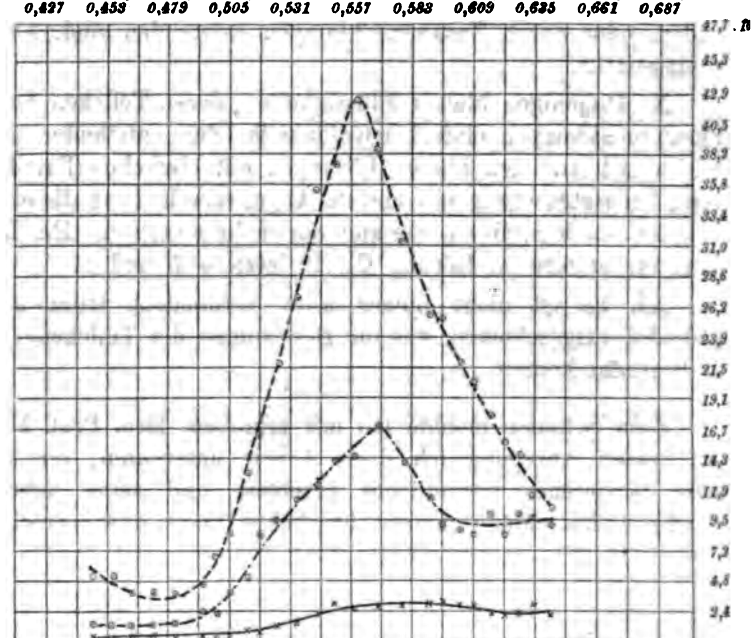
Zum Schlusse möchte ich mir erlauben, Hrn. Prof. Mie, auf dessen Anregung ich diese Arbeit unternahm, für sein stets bewiesenes freundliches Interesse und seine liebenswürdigen Ratschläge meinen herzlichen Dank auszusprechen.



Die drei roten Lösungen.

Lösung *B* ―×――×――×― }
" *A* ―•――•――•― } Absorption.
" *C* ―○――○――○― }

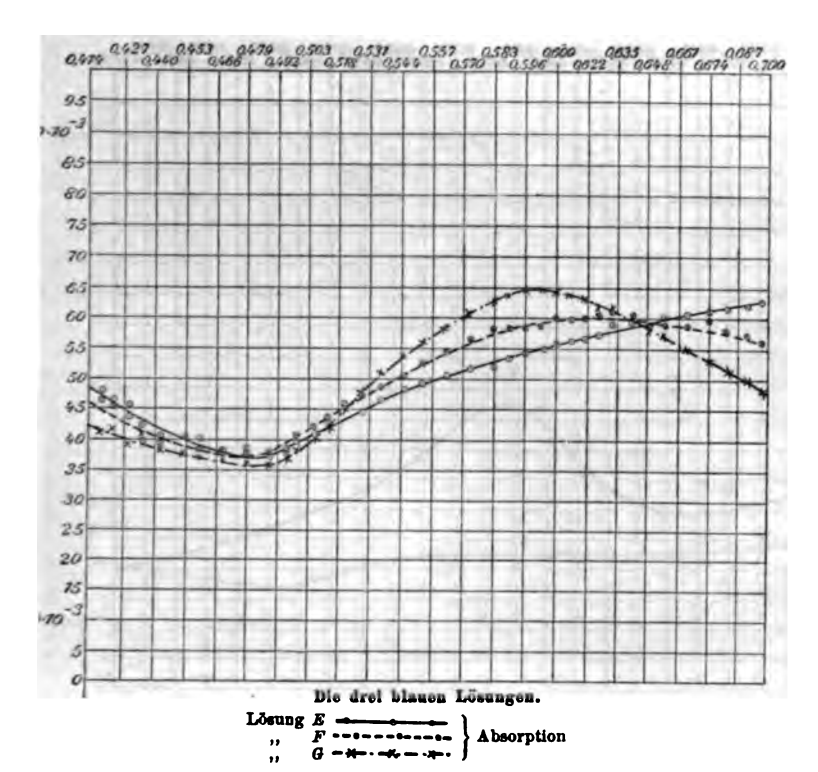




Die drei roten Lösungen.

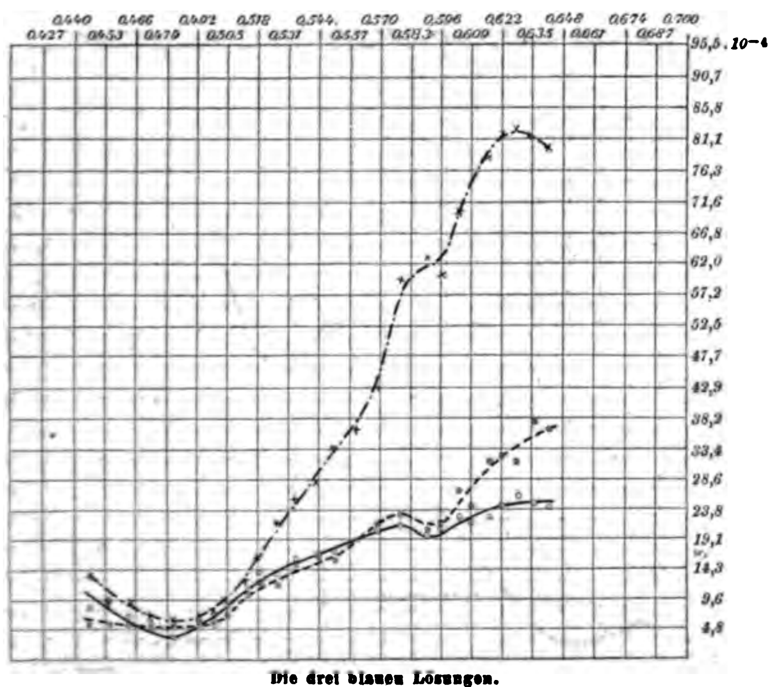
Lösung *B* ―×――×――×― }
" *A* ―○――○――○― } Das ausgestrahlte polarisierte Licht [in vergrößertem Maßstabe]
" *C* ―○――○――○― }





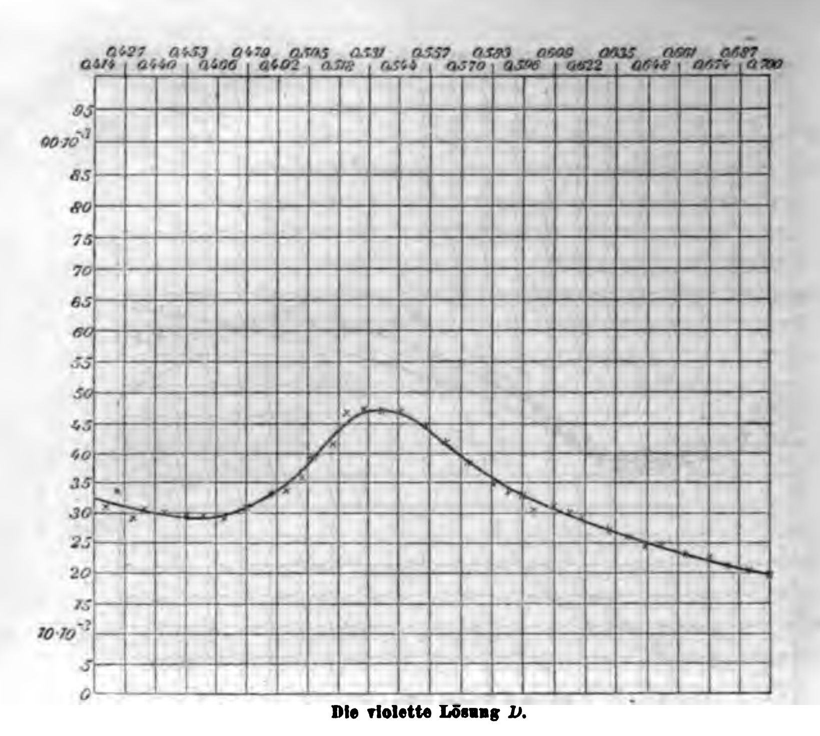
Die drei blauen Lösungen.

Lösung *E* ——•—— } Absorption
„ *F* - -•- - -
„ *G* -×-·-×-



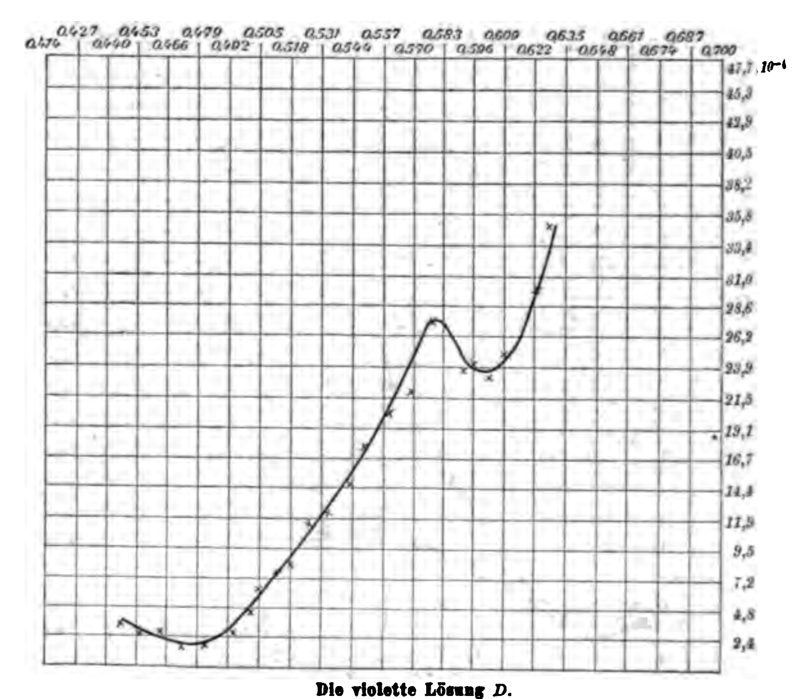
Die drei blauen Lösungen.

Lösung *E* ——•—— } Das ausgestrahlte polarisierte Licht [in vergrößertem Maßstabe].
„ *F* - -•- - -
„ *G* -×-×-



Die violette Lösung *D*.

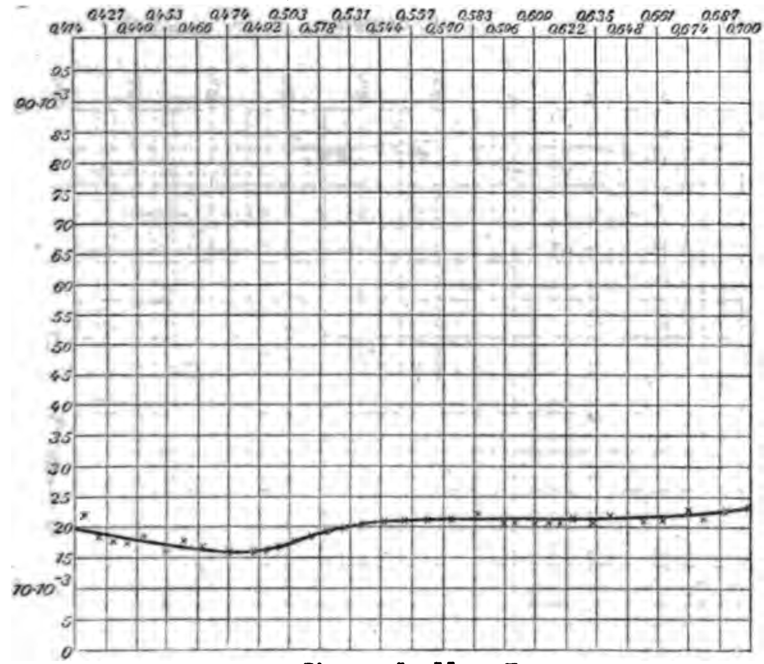
—×—×—×— Absorption.



Die violette Lösung *D*.

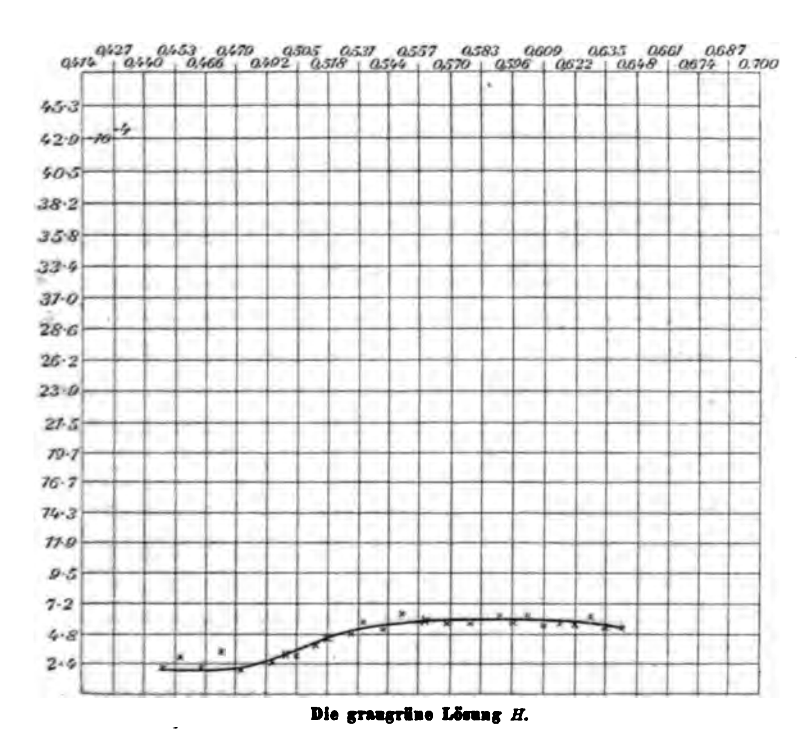
—×—×—×— **Das ausgestrahlte polarisierte Licht [in vergrößertem Maßstabe].**





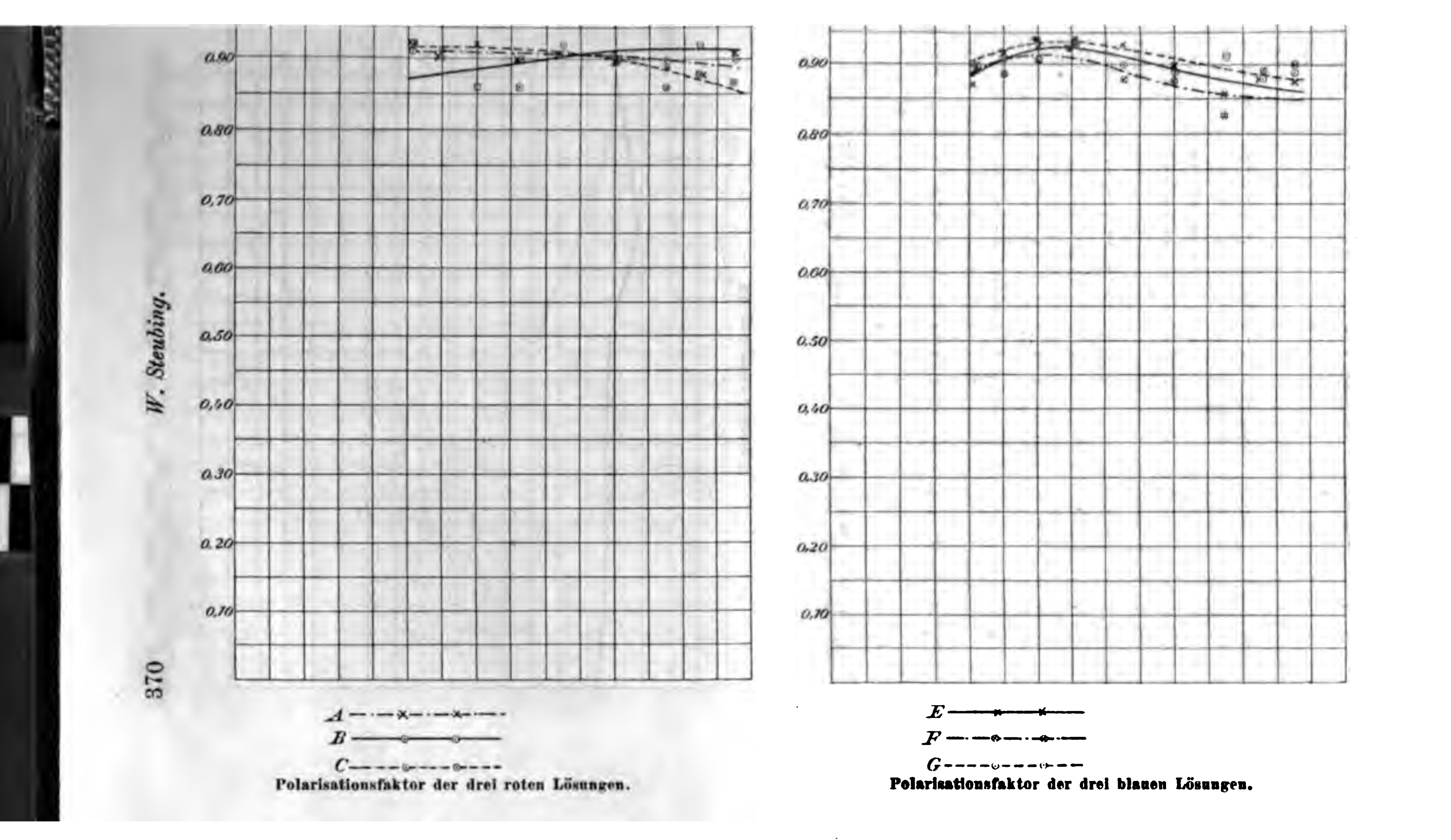
Die graugrüne Lösung *H.*

Absorption.



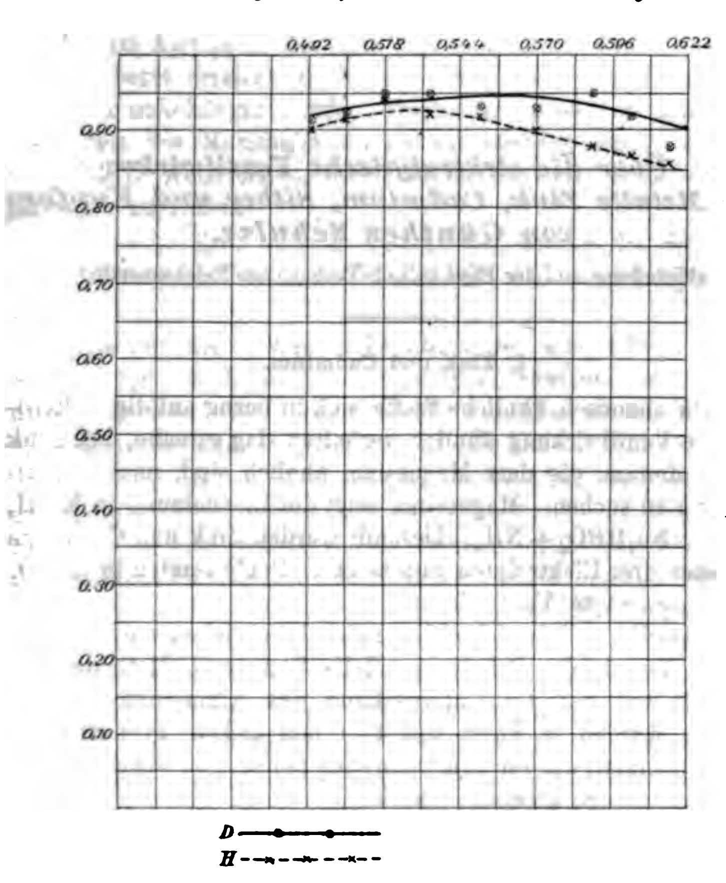
Die graugrüne Lösung *H.*

Das ausgestrahlte polarisierte Licht [in vergrößertem Maßstabe].



Polarisationsfaktor der drei roten Lösungen.

Polarisationsfaktor der drei blauen Lösungen.



Polarisationsfaktor der violetten Lösung *D* und graugrünen *H*.

(Eingegangen 29. April 1908.)

---

5. *Über die elektrolytische Ventilwirkung der Metalle Zink, Cadmium, Silber und Kupfer; von Günther Schulze.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

I. Zink und Cadmium.

Da chemisch ähnliche Stoffe sich in bezug auf die elektrolytische Ventilwirkung ähnlich verhalten, lag es nahe, bei Zink und Cadmium, die dem Magnesium ähnlich sind, nach Ventilwirkung zu suchen. Magnesium zeigt die Erscheinung in KOH, K_2CO_3, $Na_2HPO_4 + NH_3$. Deshalb wurden Zink und Cadmium in diesen drei Elektrolyten untersucht. Beide zeigten in K_2CO_3 eine ausgeprägte Ventilwirkung.

Dieselbe soll im folgenden näher beschrieben werden. Es wurde die gleiche Schaltung, Zellenform und Methode angewandt wie bei der Untersuchung des Aluminiums.[1]) Die Metalle wurden in Form von 4—6 mm dicken, zylindrischen Stäben benutzt, die vor dem Gebrauch poliert und durch Spülen mit Natronlauge gereinigt waren.

Das Zink war „absolut chemisch rein" aus der chemischen Fabrik Trommsdorf, Erfurt.

Auch das Cadmium enthielt keine merklichen Verunreinigungen.

Wie bei den meisten Metallen, die Ventilwirkung zeigen, hatte auch hier die Konzentration des Elektrolyten großen Einfluß auf die Erscheinung.

Bei *Zink* bildete sich bei der Konzentration 0,05 Proz. bald nach dem Einschalten ein voluminöser Schleier um die Zinkanode. Bei ziemlich hoher Stromdichte stieg die Spannung langsam, die voluminöse Schicht wurde fester, löste sich in großen Stücken ab und stieg mit den gefangenen Gasblasen an die Oberfläche. Die Spannung stieg bei einer Stromdichte

1) G. Schulze, Ann. d. Phys. 21. p. 929. 1907.

von 0,003 Amp./qcm bis 280 Volt und schien damit eine Art Maximalwert erreicht zu haben, da sie von der Stromdichte ziemlich unabhängig wurde. Doch war nichts von dem sonst stets mit der Maximalspannung auftretenden Funkenspiel zu bemerken. Auch begann die Spannung nach einiger Zeit wieder langsam zu sinken.

Nach 15 Min. langem Ausschalten betrug die Spannung beim Wiedereinschalten sofort 220 Volt und stieg langsam auf 265 Volt.

Als nun die 0,05 proz. Lösung durch eine 1 proz. ersetzt wurde, fiel die Spannung in einigen Sekunden auf 15 Volt und stieg dann wieder bis 103 Volt, während sich ein dichterer und mehr flockiger Schleier um die Zinkanode bildete.

Erst in 10 proz. Lösung trat die Ventilwirkung des Zinks exakt ein. Unmittelbar auf der Oberfläche des Zinkstabes bildete sich eine äußerst dünne, feinporöse, festhaftende Haut, die anfangs blasse Interferenzfarben zeigte, später weißlich durchscheinend wurde und in ihrem Aussehen der auf dem Aluminium in den Lösungen der Phosphate oder Borate bei ähnlicher Spannung gebildeten Haut vollkommen glich.

Die Maximalspannung trat bei 83 Volt ein und war von großen, langsam wandernden, brandroten Funken begleitet.

In 30 proz. Lösung war die Ventilwirkung ebenso gut ausgeprägt wie in 10 proz., aber die Maximalspannung betrug nur noch 54 Volt.

Cadmium zeigte ähnliche Erscheinungen. Doch unterschied es sich dadurch vom Zink, daß die Ventilwirkung schon bei viel geringeren Konzentrationen rein auftrat. In 0,05 proz. Lösung bildete sich zwar auch eine brüchige, abbröckelnde Schicht und die Spannung konnte sich nicht auf ihrem Maximalwerte von 195 Volt halten, aber schon in 1 proz. Lösung war die gebildete Haut ebenso dünn, fest und gleichmäßig wie beim Zink in 10 proz. Lösung. Ihre Farbe war rein weiß. Beim Eintritt der Maximalspannung in der 1 proz. und den konzentrierteren Lösungen zeigten sich auf dem Cadmium blaue Funken.

Nachstehende Fig. 1 zeigt für Zn und Cd die Abhängigkeit der Zellenspannung von der Stromdichte, die sogenannte

„statische Charakteristik", soweit sie der Messung zugänglich war.

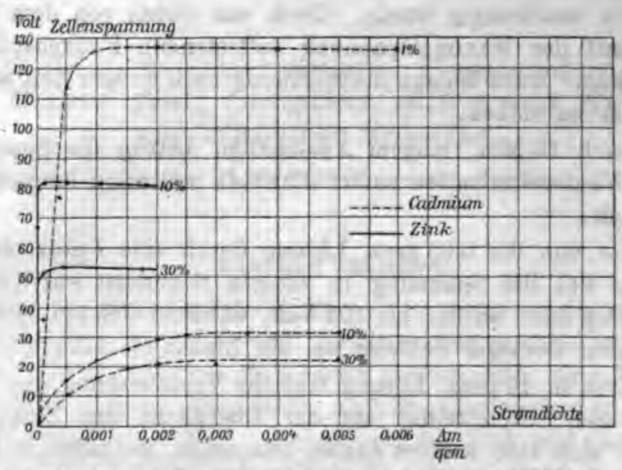


Fig. 1. Einfluß der Konzentration des Elektrolyten (K_2CO_3) auf die statische Charakteristik von Zink und Cadmium. $t = 0°$ C.

Die Kurven lassen erkennen 1. daß die Maximalspannung bei beiden Metallen mit zunehmender Konzentration stark abnimmt, 2. daß die Maximalspannung des Zinks bei gleicher Konzentration erheblich höher liegt als die des Cadmiums, 3. daß Zink schon bei sehr viel geringerer Stromdichte als Cadmium die Maximalspannung erreicht.

Bei längerem Einschalten wird der Strom bei Zink sehr gering. In einer Zelle, die 18 Stunden lang an 52 Volt gelegen hatte, betrug die Stromdichte nur noch 6,3 Mikroamp./qcm. Die Zelle hatte also einen Widerstand von 8,25 Megohm pro Quadratzentimeter.

Bei Cadmium dagegen gelang es nur auf kurze Zeit, bald nach dem Einschalten, die Stromdichte bis auf 300 Mikroamp./qcm herunterzubringen. Bei längerem Einschalten stieg der Strom stets wieder.

Nach dem Ausschalten war die wirksame Schicht bei beiden Metallen ebenso beständig wie bei Magnesium in konzentrierter K_2CO_3.

Der Einfluß der Temperatur auf die statische Charakteristik ist in Fig. 2 dargestellt. Bei Zink sinkt die Maximalspannung

bei steigender Temperatur viel weniger als bei Cadmium. Bei beiden ist noch bei 100° C. beträchtliche Ventilwirkung vorhanden. Die Kurven wurden in der Weise aufgenommen, daß die Zelle nach längerem Erhitzen auf 100° C. stufenweise auf die angegebenen Temperaturen abgekühlt wurde. Bei Cadmium dauerte das bei längerem Verweilen auf 100° C. eintretende Sinken der Maximalspannung noch bei 80° C. an, so daß die Werte bei 80° C. etwas niedriger liegen als bei 100° C.

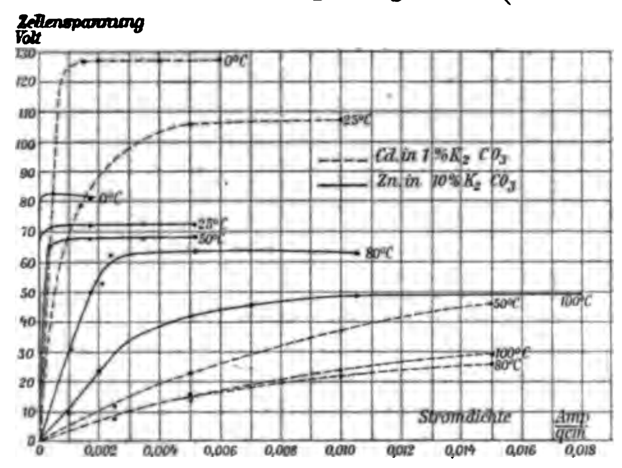


Fig. 2. Einfluß der Temperatur auf die statische Charakteristik von Zink und Cadmium.

Wenn die Metalle zur Kathode gemacht wurden, so betrug der Spannungsverlust in der Zelle zunächst 1—2 Volt. Die Haut färbte sich bei Zink erst braun dann schwarz, bei Cadmium wurde sie schwarzgrau. Nachdem sie schwarz geworden war, trat Wasserstoffentwickelung ein.

Wurde nun in die wirksame Richtung zurückgeschaltet, so blätterte die Schicht ab und die Metalle verhielten sich, als ob sie ganz umformiert wären.

Der Grund dieses Verhaltens ist wohl der, daß das anodisch gebildete Karbonat, aus dem die weiße Schicht besteht, kathodisch wieder zu Metall reduziert wird.

Infolgedessen erschien es unwahrscheinlich, daß Zink und Cadmium Wechselstrom gleichrichten könnten. In der Tat ergab die Untersuchung mit dem Oszillographen, daß bei

geringen Stromdichten keine Spur von Gleichrichtung stattfindet und der Spannungsverlust in beiden Richtungen wenige Volt beträgt.

Bei höheren Stromdichten (ca. 0,5 Amp./qcm) stieg die Spannungskurve gegen Ende der wirksamen Halbperiode, kurz ehe sie wieder Null wurde, mit einer scharfen Spitze bis zu 10 Volt an. Das heißt, bei höheren Stromdichten begann gegen Ende der Halbperiode, für die die Metalle Anode waren, die Formierung eben einzusetzen, um dann durch den entgegengesetzten Strom der nächsten Halbperiode wieder vernichtet zu werden.

Wenn dagegen dem Zink oder Cadmium als andere Elektrode Aluminium gegenübergestellt wurde, das die den Metallen schädliche Stromrichtung abdrosselte, die andere jedoch hindurchließ, so formierten sich die Metalle, so daß dann beide Richtungen abgedrosselt wurden und die Zelle sich wie ein Kondensator verhielt.

Da aber Aluminium die Ventilwirkung in K_2CO_3 nur schlecht zeigt, wurde es nicht in dieselbe Zelle getaucht wie das Zink oder Cadmium, sondern es wurde eine Zelle mit Aluminium und Platin in $NH_4HB_2O_4$ und eine Zelle mit Zink (oder Cadmium) und Platin in K_2CO_3 so geschaltet, daß die beiden Pole des Wechselstromes an Aluminium und Zink gelegt und die beiden Platinelektroden miteinander verbunden wurden.

Diese Anordnung leistete für den vorliegenden Zweck dasselbe wie *eine* Zelle mit Aluminium und Zink, bot aber den Vorteil, daß jedes Metall in einem geeigneten Elektrolyten benutzt werden konnte.

Die mit dieser Schaltung aufgenommenen beiden Oszillogramme Figg. 3 und 4 zeigen den der Spannung um 90° voreilenden Kapazitätsstrom und die für eine Kapazität charakteristische Vergrößerung der Oberschwingungen.

Die Scheitelspannung des Wechselstromes betrug in beiden Fällen ca. 120 Volt. Cadmium wurde in 1 proz. K_2CO_3 benutzt und konnte infolgedessen diese Spannung noch abdrosseln. Für Zn dagegen wurde 5 proz. K_2CO_3 genommen, so daß es, wie auch das Oszillogramm zeigt, 120 Volt nicht vollständig abdrosseln konnte.

Bei beiden Oszillogrammen war für die untere Hälfte der Spannungskurve Aluminium Anode, für die obere Zink oder Cadmium.

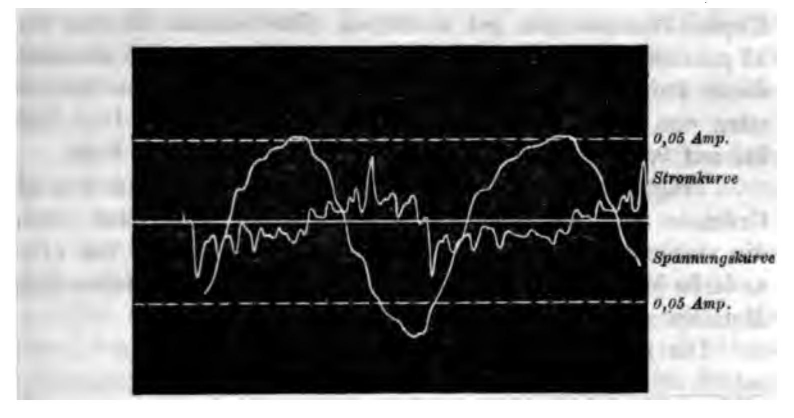


Fig. 3. Cadmium von 10 qcm Oberfläche in 1 Proz. K_2CO_3 gegen Aluminium von 29 qcm Oberfläche in gesätt. $NH_4HB_2O_4$. Scheitelspannung ca. 120 Volt.

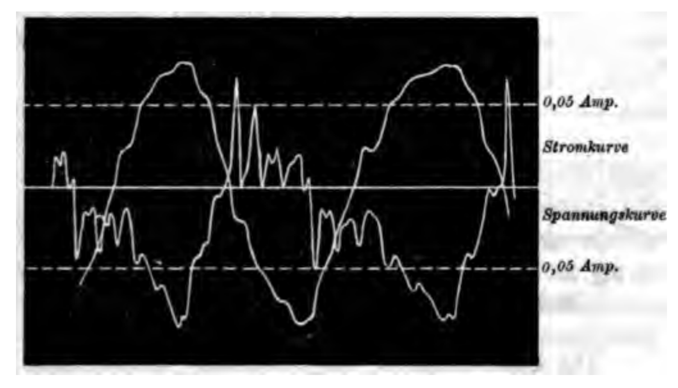


Fig. 4. Zink von 7,8 cm Oberfläche in 5 Proz. K_2CO_3 gegen Aluminium von 29 qcm Oberfläche in gesätt. $NH_4HB_2O_4$. Scheitelspannung ca. 120 Volt.

Die Kurve der Sperrfähigkeit wurde für Zink in üblicher Weise[1]) ermittelt.

1) l. c.

Da die wirksame Schicht bei Zink gegen Ausschalten ziemlich unempfindlich ist und nach längerer Formierung einen sehr hohen Widerstand besitzt, ließen sich die erforderlichen Kapazitätsmessungen gut ausführen. Die benutzte Lösung war 17 prozentig. Der aus den Kapazitätsmessungen bei verschiedenen Perioden berechnete Widerstand der wirksamen Schicht stieg von $1,16 \cdot 10^6$ Ohm/qcm bei Formierung mit 16,6 Volt bis auf $9,4 \cdot 10^6$ Ohm/qcm bei Formierung mit 62,7 Volt.

Trägt man die einzelnen Werte auf, indem man δ/ε als Ordinate und die Spannung e als Abszisse wählt und zieht die verbindende Kurve, so liegt dieselbe höher als bei allen anderen Metallen, d. h. Zink hat von allen bisher untersuchten Metallen die geringste Sperrfähigkeit.

Die Kurve ist in Fig. 5 wiedergegeben.

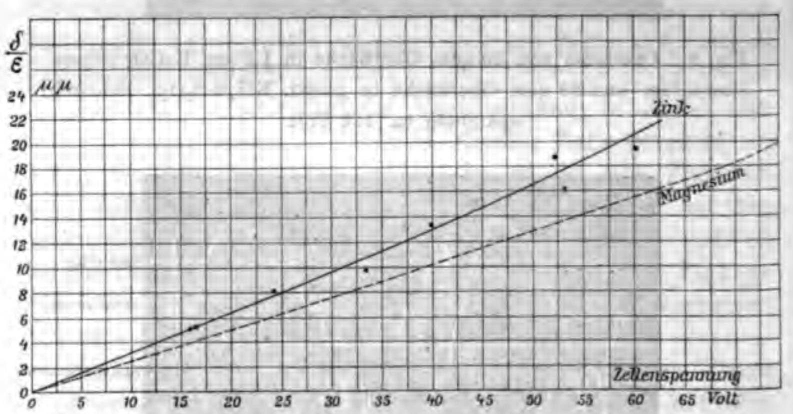


Fig. 5. Kurve der Sperrfähigkeit $e = f(\delta/\varepsilon)$ des Zinks. $t = 0°$ C. Elektrolyt: 17 Proz. K_2CO_3. Zum Vergleich: Magnesium.

Die Sperrfähigkeit des Cadmiums wurde nicht bestimmt, weil der Widerstand der wirksamen Schicht zu gering war, so daß die für ihn anzubringende Korrektion so groß wurde, daß die Kapazität nicht mehr mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden konnte.

II. Silber und Kupfer.

Metalle scheinen elektrolytische Ventilwirkung zu zeigen, wenn durch den elektrischen Strom auf ihnen anodisch eine

zusammenhängende, festhaftende, nichtleitende Schicht und gleichzeitig Gas gebildet wird.

Nun ist bekannt, daß sich Silber in den Wasserstoffsäuren von Cl, Br und J sowie Kupfer in HF mit einer unlöslichen Schicht bedecken, die aus einer Verbindung der Metalle mit den genannten Säuren besteht und einen weiteren Angriff der Säuren auf das Metall verhindert.

Ferner gibt M. E. Becquerel[1]) an, daß man (zu optischen Untersuchungen) auf Silber dickere Schichten herstellen kann, wenn man es in den genannten Säuren zur Anode macht.

Es lag nahe, zu untersuchen, ob sich hier auch eine elektrolytische Ventilwirkung herstellen ließe.

Zu den Versuchen am Silber wurde eine Silberelektrode von 10 mm Durchmesser verwandt, von der Art, die im Silbervoltameter benutzt wird. Die andere Elektrode war ein Platinblech. Die Form der elektrolytischen Zelle und die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei der Untersuchung der Ventilwirkung des Aluminiums.[2])

Die Temperatur des Elektrolyten wurde durch Eintauchen der Zelle in Eis auf annähernd 0° C. gehalten.

Zunächst wurde die mit ziemlich konzentrierter HCl gefüllte Zelle so geschaltet, daß Silber Anode war, und unter allmählichem Ausschalten eines Vorschaltwiderstandes an eine Spannung von 40 Volt gelegt.

Der Strom sank ziemlich schnell und betrug nach einer halben Stunde noch 0,0004 Amp./qcm. Wurde nun in die entgegengesetzte Richtung umgeschaltet, so ging ein starker Strom durch die Zelle, während der Spannungsverlust in ihr Bruchteile eines Volts betrug. Wurde die erste Stromrichtung wieder hergestellt, so war die Zelle zunächst durchlässig, formierte sich jedoch bald wieder.

Bei diesen Vorgängen hatte sich eine fleischfarbene, ungleichmäßige, schorfartige Haut von einigen Zehnteln Millimeter Dicke auf dem Silber gebildet.

Wenn die Spannung auf 60 Volt erhöht wurde, so wurde die Schicht meistens durch Funken durchschlagen und durchlässig.

---

1) M. E. Becquerel, La Lumière 2. p. 209 ff. Paris 1868.
2) G. Schulze, Ann. d. Phys. 21. p. 929. 1906.

Zur weiteren Verfolgung waren die Vorgänge jedoch zu inkonstant.

In HJ bildete sich eine gelbliche abblätternde Schicht, so daß die Elektrode wie eine abschälende Birke aussah. Wenn die Zelle an 30 Volt gelegt wurde, ging der Strom in einer halben Stunde auf 0,0005 Amp./qcm zurück. In umgekehrter Richtung war die Zelle ebenso durchlässig wie in HCl. Doch waren die Erscheinungen hier noch unruhiger als in jener Säure.

Dagegen schien sich HBr zur genaueren Untersuchung des Phänomens zu eignen.

Wenn die Zelle mit Bromwasserstoffsäure mittlerer Verdünnung gefüllt, mit Vorschaltwiderstand an 50 Volt gelegt und die Stromdichte auf 0,003 Amp./qcm konstant erhalten wurde, so begann gleich nach dem Einschalten des Stromes das Silber sich mit einer gleichmäßigen undurchsichtig schwarzgrauen Haut zu überziehen, während die Spannung an der Zelle 0,5 Volt betrug. Nach 15 Min. bekam die Haut einen gelblichen Anflug und die Spannung war auf 0,7 Volt gestiegen. Nach 40 Min. überwog die Gelbfärbung, und die Spannung begann schnell zu steigen, so daß noch vor Ablauf einer Stunde die Endspannung von 50 Volt erreicht war und der Strom zu sinken anfing. Die Haut war rein zitronengelb geworden.

Ob die Silberelektrode bei dieser Formierung dem Tageslicht ausgesetzt war oder sich im Dunkeln befand, schien keinen merkbaren Unterschied zu machen.

Von Gasentwickelung war am Silber keine Spur zu bemerken.

Jedoch verlief die Formierung nur selten so regelmäßig. Meistens wurde die Haut, wenn sich die Zelle auf 20—30 Volt formiert hatte, mit einem scharfen Geräusch durchschlagen, wodurch ein fast mikroskopisch kleines Loch gebildet wurde, aus dem dann stundenlang, ja oft tagelang, winzige Gasbläschen in schneller Folge aufperlten, während sich die Zelle nur langam weiterformierte. Durch sehr langsames Formieren bei nicht zu großer Konzentration des Elektrolyten ließ sich das Durchschlagen vermeiden.

Gegenüber allen bisher beobachteten elektrolytischen Ventilwirkungen zeigen sich hier also die beiden Unterschiede, daß

von der sonst überall bei der Formierung auftretenden erheblichen Gasentwickelung keine Spur zu bemerken ist, und daß die Schicht an der Stelle, an der sie einmal durchschlagen ist, undicht bleibt, während sie bei allen übrigen Metallen sofort wieder dicht wird.

Diese beiden Unterschiede lassen die Vermutung auftauchen, daß hier der hohe Widerstand in der absperrenden Richtung nicht durch eine Gasschicht, sondern durch eine feste Haut verursacht wird. Denn eine durchschlagene Gasschicht wird infolge der beim Durchschlagen eintretenden vermehrten Gasentwickelung sogleich wieder dicht werden, eine feste Isolierschicht dagegen bleibt durchlässig, wenn sie durchschlagen ist.

Der Zusammenhang zwischen Reststromdichte und ausgehaltener Spannung wurde an einer Zelle ermittelt, die zwei Tage an 49 Volt Spannung gelegen hatte, indem die Spannung stufenweise bis auf 5 Volt verringert und dann sogleich ebenso wieder gesteigert wurde.

Dabei ergaben sich folgende Werte:

Tabelle I.

Spannung in Volt	Stromdichte in $\frac{\text{Mikroamp.}}{\text{qcm}}$ bei sinkender Spannung	Stromdichte in $\frac{\text{Mikroamp.}}{\text{qcm}}$ bei steigender Spannung	Im Mittel	Mittlerer Widerstand pro qcm Megohm
49,0	122	153	137,5	0,356
40,0	87,5	114	100,8	0,397
30,0	↓ 60,8	↑ 77,1	69,0	0,435
20,0	39,1	48,5	43,8	0,457
10,0	19,1	21,6	20,4	0,490
5,0	9,8		9,8	0,510

→ Reihenfolge der Beobachtungen.

Die Tabelle zeigt, daß der Widerstand beim Verringern der Spannung zunächst zunimmt. Läßt man jedoch die Zelle an der geringeren Spannung liegen, so beginnt der Strom alsbald zu steigen, der Widerstand abzunehmen. Das ist auch der Grund dafür, daß zu gleichen Spannungen bei steigender Spannung höhere Stromdichten gehören als bei sinkender, denn die Werte bei steigender Spannung sind später aufgenommen.

Der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Spannung bei umgekehrter Stromrichtung ist aus folgender Tab. II zu entnehmen.

Tabelle II.

Spannung in Volt	Stromdichte in $\frac{\text{Mikroamp.}}{\text{qcm}}$ bei steigender Spannung	sinkender Spannung	Mittel	Widerstand pro qcm Ohm
0,120	59,2	914	487	(2027) 246,4 (131,3)
0,166	1510	2330	1920	86,5
0,1685	↓ 3460	↑ 3730	3600	47,7
0,1885	4960	5230	5100	37,0
0,2020	6630		6630	30,5

→ Reihenfolge der Beobachtungen.

Die Stromdichten sind hier so gering gewählt, um der Tab. I möglichst ähnliche Verhältnisse zu haben.

Aus der Tab. II folgt, daß im ersten Moment nach dem Umschalten bei geringer Spannung und sehr geringer Stromdichte der Widerstand noch ziemlich hoch ist, dann aber mit zunehmender Stromdichte schnell sinkt.

Im Anschluß an die letzte Beobachtung der Tab. II (0,12 Volt und 914 Mikroamp./qcm) wurde in die absperrende Richtung zurückgeschaltet. Der Strom stieg zunächst auf 1250 Mikroamp./qcm, während die Spannung unter 0,10 Volt sank. Nach kurzer Zeit jedoch formiert sich die Zelle wieder auf den Anfangszustand der Tab. I (49,0 Volt, 122 Mikroamp./qcm).

Nachdem sie noch einen weiteren Tag an einer Spannung von 60 Volt gelegen hatte, wurde sie auseinander genommen und die auf dem Silber gebildete Haut untersucht. Sie ließ sich leicht in großen Stücken mit dem Messer ablösen, war olivfarben, durchscheinend, sehr gleichmäßig, zeigte außen einen sammetartigen Schimmer und hatte eine Dicke von 0,27 mm, so daß also in ihr zum Schluß ein Spannungsgefälle von 440 Volt/mm geherrscht hatte, falls die Schicht in ihrer ganzen Dicke gleichmäßig wirksam war. Vom Silber war sie durch eine sehr dünne, schwarze Schicht getrennt.

Nach dem Verhalten der Zelle gegen Umkehren der Stromrichtung war nicht zu erwarten, daß sie Wechselstrom gleichrichten würde. Das nachstehende Oszillogramm Fig. 6 bestätigt dieses. Strom- und Spannungskurve sind darin um 180° gegeneinander verdreht. Der Scheitelwert der Stromdichte beträgt 0,1 Amp./qcm, der der Spannung ca. 5 Volt, der Widerstand also 50 Ohm/qcm.

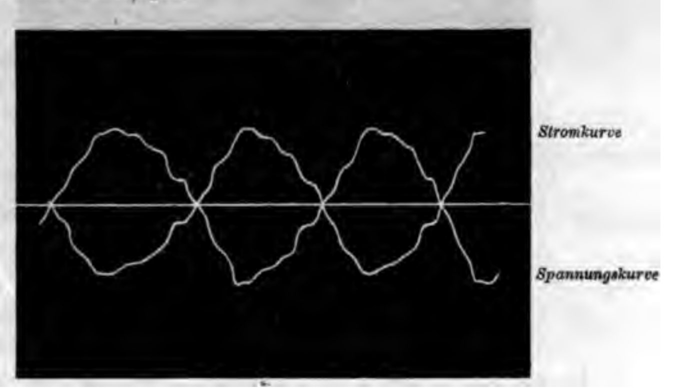


Fig. 6.

Die Kurven liegen symmetrisch zur Nullinie. Der Strom wird in beiden Richtungen gleich gut bei einem ganz geringen Spannungsverlust hindurchgelassen, obwohl sich auf dem Silber eine 0,5 mm dicke Bromsilberschicht befand, die unmittelbar vor dem Versuch 160 Volt abgedrosselt hatte.

Offenbar wird die wirksame Schicht durch den kathodischen Stromstoß in einen Zustand versetzt, der sie für den folgenden anodischen Stromstoß durchlässig macht.

Hält man ersteren fern, so ist sie ebenso wie die wirksame Schicht von Zink und Cadmium imstande, die anodischen Stromstöße abzudrosseln.

Der Versuch wurde in derselben Weise wie bei den erwähnten Metallen ausgeführt und ergab das nachstehende Oszillogramm Fig. 7 (Stromphase ebenfalls um 180° gegen Spannungsphase verdreht). Der Scheitelwert der abgedrosselten Spannung betrug 110 Volt. Die Aluminiumelektrode hatte 29 qcm, die Silberelektrode 10 qcm Oberfläche und eine Bromsilberschicht von 0,5 mm Dicke. Über die Größe der Ströme

geben die gestrichelten Linien, die 0,05 Amp. entsprechen, Auskunft.

Für den unteren Teil der Spannungskurve ist Aluminium Anode, für den oberen Silber.

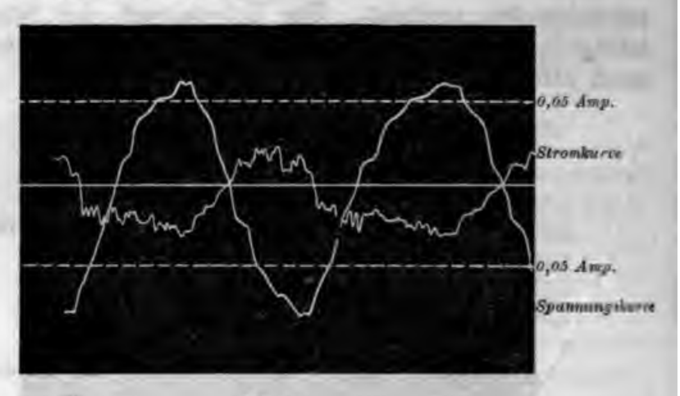


Fig. 7.

Aluminium drosselt die Stromrichtung, für die es Anode ist, fast vollkommen ab, verursacht aber einen beträchtlichen der Spannung um 90° voreilenden Kapazitätsstrom mit der charakteristischen Vergrößerung der Oberschwingungen.

Silber als Anode dagegen zeigt eine geringe Durchlässigkeit entsprechend einem Widerstand von ca. 42000 Ohm/qcm und keine Spur eines Kapazitätsstromes, Strom- und Spannungskurve sind genau in Phase.

Ein Kennzeichnen sämtlicher bisher untersuchten Ventilwirkungen war die für jede Kombination von Metall und Elektrolyt bestimmter Konzentration charakteristische Maximalspannung. Für jede Kombination gab es eine Spannung, über die hinaus die Zelle auf keine Weise formiert werden konnte und oberhalb deren sie durchlässig wurde. Eine solche Maximalspannung war hier nicht zu erwarten, weil eine einmal durchschlagene Zelle auch für ganz geringe Spannungen zunächst undicht war. Vielmehr schien die erreichbare Spannung nur von der Sorgfalt und den Zufällen der Formierung abzuhängen.

In der Tat gelang es durch langsames Steigern der Spannung bis auf 400 Volt bei 0,0002 Amp./qcm zu kommen, ehe die Zelle durchschlagen wurde. Das Durchschlagen fand an der

Stelle statt, wo die Elektrode durch den Gummiring abgedichtet war.

Die gebildete Haut war 0,85 mm dick (entsprechend einem Spannungsgefälle von 470 Volt/mm), von derselben Beschaffenheit wie die oben beschriebene und ebenfalls von der Silberelektrode durch eine einige Hundertstel Millimeter dicke, spröde, schwarze Schicht getrennt.

Nachdem mit dem Messer ein Drittel des Zylinders, den sie um die Elektrode bildete, abgelöst war, ließ sich der Rest des Zylinders vom Silber abziehen.

Die Haut ließ sich mit der Schere schneiden, zeigte eine blanke, gelbgrüne Schnittfläche, ähnlich der von Wachs und ließ sich etwas biegen.

Sie bestand aus Bromsilber. Ob sie porös war, konnte nicht festgestellt werden.

Eigentümlich war das Verhalten der Zellen gegen Ausschalten des Stromes. Bei einer Zelle, die drei Stunden an 31 Volt gelegen hatte, betrug die Stromdichte 0,00050 Amp./qcm und sank sehr langsam weiter. Nachdem der Strom 10 Sek. unterbrochen war, betrug die Stromdichte beim Wiedereinschalten zunächst 0,00044 Amp./qcm und stieg dann wieder auf 0,00050 Amp./qcm. Stromunterbrechungen von einigen Minuten ergaben dasselbe Resultat, das auch bei anderen Spannungen und anderer Formierungsdauer eintrat. Immer war die Stromdichte nach der Unterbrechung geringer als vorher und stieg dann langsam wieder auf den alten Wert.

Bei allen anderen Metallen, bei denen bisher Ventilwirkung gefunden wurde, ist die Stromdichte nach Unterbrechungen des Stromes beim Wiedereinschalten zunächst größer, weil stets während der Stromunterbrechung die wirksame Gasschicht mehr oder weniger verschwindet und beim Wiedereinschalten erst wieder ersetzt werden muß.

Das angegebene entgegengesetzte Verhalten des Silbers deutet wiederum daraufhin, daß in der festen Bromsilberschicht keine Gasschicht vorhanden ist.

Das Verhalten gegen Temperaturänderungen zeigte eine ähnliche Eigentümlichkeit.

Die Messungen darüber wurden mit derselben Zelle wie die Versuche auf p. 381 und im Anschluß an diese bei 49 Volt

ausgeführt und ergaben bei stufenweiser Erhöhung der Temperatur folgendes:

Temperatur ° C.	Stromdichte $\frac{\text{Mikroamp.}}{\text{qcm}}$	$\frac{J_t}{J_0}$
0	151	1,00
16,5	224	1,48
38,3	325	2,15

Der Einfluß der Temperatur auf den Reststrom des Aluminiums in $NH_4HB_2O_4$ möge zum Vergleich dienen. Die Messungen wurden an einer Zelle angestellt, die mehrere Tage an 80 Volt gelegen hatte, und ergaben folgendes:

Temperatur ° C.	Stromdichte $\frac{\text{Mikroamp.}}{\text{qcm}}$	$\frac{J_t}{J_0}$
0	3,10	1,00
14,5	7,11	2,29
37,2	37,8	12,2

Die Messungen zeigen, daß der Reststrom bei Silber nicht annähernd so stark mit der Temperatur ansteigt wie bei Aluminium.

Eigentümlich war nun das Verhalten des Reststromes des Silbers bei sinkender Temperatur.

Wenn die Zelle von 38,3° C. auf 19,0° C. abgekühlt wurde, so stieg der Strom zunächst schnell von 325 auf 500 Mikroamp./qcm, sank dann langsam und wurde bei 220 Mikroamp./qcm konstant. Ebenso stieg der Strom beim Abkühlen der Zelle von 19° C. auf 0° zunächst von 220 auf 390 und sank dann bis auf 184 Mikroamp./qcm, während bei den anderen Metallen der Reststrom zugleich mit der Abkühlung zu sinken beginnt.

Also sowohl Stromunterbrechungen als auch Erniedrigen der Temperatur wirken bei Silber in Bromwasserstoff umgekehrt wie bei allen anderen Metallen, bei denen bisher Ventilwirkung beobachtet wurde.

Um weiteren Aufschluß über die Art der hier vorliegenden Ventilwirkung zu erhalten, wurde versucht, in derselben Weise wie bei Zink die Kapazität der wirksamen Schicht nach der absoluten Methode von Maxwell-Thomson mit Hilfe eines rotierenden Unterbrechers zu messen.

Die Einstellung des Galvanometers änderte sich bei den Messungen schnell nach dem Umschalten der Zelle aus der Formierungsschaltung in die Kapazitätsschaltung. Deshalb wurde wie bei der Untersuchung des Tantales[1]) mit möglichst schnellem Umschalten gearbeitet.

Es ergab sich, daß die Kapazität so klein war, daß ihr Einfluß auf die Einstellung fast von dem des nicht sehr hohen Widerspruches überdeckt wurde. Die Messungen können also nur ganz geringe Genauigkeit beanspruchen.

Die aus mehreren verschiedenen Perioden berechneten Widerstände stimmten befriedigend überein.

Bei einer Zelle, die 5 Tage lang an 10,4 Volt gelegen hatte, ergab sich bei 48,0 bis 200 Perioden in der Sekunde im Mittel pro Quadratzentimeter

$$w = 127\,000 \text{ Ohm},$$

$$C = 1{,}1 \,.\, 10^{-2} \text{ Mikrof.},$$

$$\frac{\delta}{\varepsilon} = 82\ \mu\mu\,.$$

Bei Aluminium ist bei 10 Volt

$$\frac{\delta}{\varepsilon} = 0{,}9\ \mu\mu\,.$$

(δ Dicke, ε Dielektrizitätskonstante der wirksamen Schicht).

Die Dicke der Bromsilberschicht betrug in diesem Falle 0,25 mm.

Bei einer Zelle, die längere Zeit an 160 Volt gelegen und eine Bromsilberschicht von ca. 0,5 mm gebildet hatte, ergab die Kapazitätsmessung

$$w = 1{,}38 \,.\, 10^{6} \text{ Ohm},$$

$$C = 2{,}6 \,.\, 10^{-4} \text{ Mikrof.},$$

$$\frac{\delta}{\varepsilon} = 3400\ \mu\mu\,.$$

1) G. Schulze, Ann. d. Phys. 23. p. 226. 1907.

Bei Aluminium ist bei 160 Volt

$$\frac{\delta}{\varepsilon} = 17,4\ \mu\mu .$$

Wenn man annehmen will, daß die ganze feste Schicht als Dielektrikum wirkte, so muß man für den letzten Fall $\varepsilon = 147$ für den ersten $\varepsilon = 3050$ setzen.

Die höchste bisher gemessene Dielektrizitätskonstante ist die des Jodbleies

$$\varepsilon = 172,8 .$$

Die Dielektrizitätskonstante des Bromsilbers ist leider nicht bekannt.

Bei Betrachtung der ersten Kapazitätsmessung wird man geneigt sein anzunehmen, daß entweder unbekannte Fehlerquellen das Resultat fälschten, oder nicht die ganze Bromsilberschicht, sondern irgend eine wesentlich dünnere (vielleicht die dünne innere schwarze Schicht) als Dielektrikum wirkte, während die zweite Kapazitätsmessung es immerhin möglich erscheinen läßt, daß die ganze Bromsilberschicht wirksam war.

Um eine Entscheidung herbeizuführen wurde versucht, die Kapazität der sorgfältig getrockneten und mit Quecksilber an Stelle des Elektrolyten gefüllten Zelle zu messen.

Die Messung ließ sich aber nicht ausführen, weil die Bromsilberschicht, die anfangs vorzüglich isolierte, plötzlich gut leitend wurde. Um den Ursachen dieses Verhaltens nachzuspüren, wurde eine 0,8 mm dicke, abgelöste und sorgfältig getrocknete Bromsilberschicht auf Stanniolpapier gelegt und ein abgerundeter Kupferstab darauf gestellt. Dann ließ sich eine Spannung von 80 Volt an Stanniol und Kupferstab legen ohne daß anfangs Strom durch die Schicht ging.

Nach einer Zeit, die bei den verschiedenen Versuchen zwischen 3 und 50 Sek. schwankte, wurde jedoch die 0,8 mm dicke Schicht plötzlich so leitend, daß ihr Widerstand nur noch einige Ohm betrug. Wenn dann ein starker Strom (etwa 1 Amp.) hindurchgeschickt wurde, so schmolz sie. Doch trat die Erscheinung nur ein, wenn der Kupferstab Anode war.

Wenn also die Frage, ob die wirksame Schicht und die Bromsilberschicht identisch sind oder nicht, wegen der Un-

sicherheit der Kapazitätsmessungen und der Unbekanntheit der Dielektrizitätskonstante des Bromsilbers zunächst unbeantwortet bleiben muß, so läßt sich doch aus dem Verhalten der Zelle mit einiger Sicherheit folgern, daß eine Gasschicht wie bei der Ventilwirkung der anderen Metalle, hier nicht vorliegt, sondern daß hier eine ganz andersartige Ventilwirkung vorhanden zu sein scheint.

Dafür lassen sich folgende Gründe zusammenstellen:

	Silber in Bromwasserstoff:	Die anderen Metalle mit Ventilwirkung:
1.	Bei der Formierung zeigt sich	
	keine Gasentwickelung	lebhafte Gasentwickelung
2.	Eine durchschlagene Zelle	
	bleibt zunächst undicht	ist sofort wieder dicht
3.	Nach Stromunterbrechung ist der Strom	
	geringer als vorher	stärker als vorher
4.	Maximalspannung ist	
	nicht vorhanden	scharf ausgeprägt
5.	δ / ε ist bei 10 Volt von der Größenordnung	
	100 $\mu\mu$	1 $\mu\mu$ (Aluminium)
	bei 160 Volt	
	3000 $\mu\mu$	10 $\mu\mu$ „

Die Versuche über das Verhalten von Kupfer in Fluorwasserstoffsäure wurden mit käuflicher 40—50 proz. Säure angestellt.

Da das Kupfer sich anodisch etwas löste und auf der Platinkathode wieder niederschlug (wahrscheinlich infolge von Verunreinigungen oder von Bildung löslicher Fluorkupferverbindungen, wie CuF_2), trat die Erscheinung nicht so exakt ein wie bei Silber in Bromwasserstoff.

Immerhin ließ sich folgendes ermitteln: Wenn die Kupferanode mit einer konstanten Stromdichte von 0,01 Amp./qcm belastet wurde, so blieb die Zellenspannung 6 Min. lang auf

0,5 Volt, während sich eine sehr dünne blaugrüne Schicht auf dem Kupfer bildete. Nach 6 Min. stieg die Spannung sehr schnell auf 50 Volt (Batteriespannung), und der Strom begann zu sinken.

Bei Umkehren der Stromrichtung betrug der Spannungsverlust weniger als 1 Volt, bei Wiederherstellen der wirksamen Richtung war die Zelle zunächst undicht, formierte sich jedoch alsbald wieder.

Das nachstehende in derselben Weise wie beim Silber aufgenommene Oszillogramm (Fig. 8) zeigt, daß auch Kupfer die Stromstöße, für die es Anode ist, unterdrückt, wenn durch

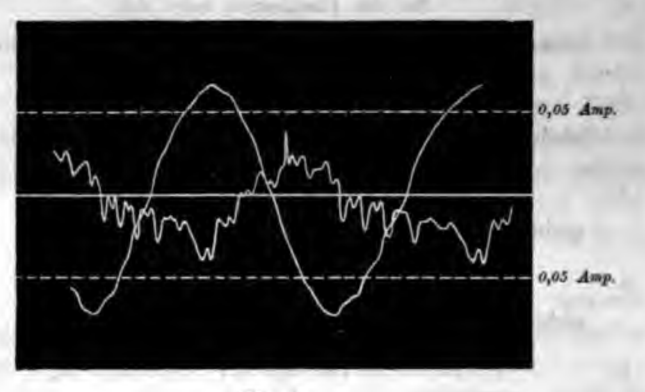


Fig. 8.

eine Aluminiumzelle die ihm schädlichen kathodischen Stromstöße ferngehalten werden. Es ist Anode für den oberen Teil der Spannungskurve, deren Scheitelwert 100 Volt entspricht.

Ferner zeigt es einen merklichen Kapazitätsstrom, da die wirksame Schicht nur eine sehr geringe Dicke besaß und auch, wohl infolge der Löslichkeit, auf keine erhebliche Dicke gebracht werden konnte.

Die Durchlässigkeit des Kupfers in der anodischen Richtung entspricht einem Widerstand von ca. 22000 Ohm/qcm.

Weitere Messungen wurden wegen der die Erscheinungen störenden Löslichkeit des Kupfers nicht ausgeführt.

Die angegebenen Erscheinungen führen zu der Vermutung, daß bei Kupfer in Fluorwasserstoffsäure ganz ähnliche Ver-

hältnisse vorliegen wie bei Silber in den Wasserstoffsäuren der Halogene.

Da diese Arbeit meine Untersuchungen darüber, welche Metalle Ventilwirkung zeigen, abschließt, so mögen noch einige allgemeine Bemerkungen über Ventilwirkung Platz finden.

Das elektrolytische Verhalten der Metalle scheint sich dem natürlichen System der Elemente eng anzuschließen.

Die Alkalien und Erdalkalien kommen in wässerigen Lösungen als Elektroden nicht in Frage.

Von den übrigen Metallen der Gruppe I zeigen Silber und Kupfer eine Art Ventilwirkung, die sich von der bisher bekannten wesentlich unterscheidet. In den Gruppen II, III und V (Gruppe IV wurde bisher noch nicht untersucht) wurde bei sämtlichen Metallen, die bisher systematisch daraufhin untersucht wurden, Ventilwirkung gefunden. Und zwar zeigt in Gruppe II Magnesium Ventilwirkung in wenigen, Zink und Cadmium in einem Elektrolyten, in Gruppe III Aluminium (wahrscheinlich auch Scandium, Yttrium, Lanthan, Ytterbium) in vielen, und in Gruppe V zeigen alle Metalle (V, Nb, Ta, Bi, Sb) Ventilwirkung in allen Elektrolyten.

Teilt man, wie üblich, jede Gruppe in zwei Untergruppen *A* und *B*, so zeigen die untersuchten Metalle der Untergruppen *A* Ventilwirkung gegen Wechselstrom (Mg, Al, V, Nb, Ta), die der Untergruppen *B* dagegen nur gegen Gleichstrom (Zn, Cd, Bi, Sb).

In den Gruppen VI bis VIII findet sich die der Ventilwirkung verwandte Erscheinung der Passivität. (Auch die Unlöslichkeit des Platins und seiner Verwandten wird von einigen Autoren[1]) auf Passivität zurückgeführt.)

Es würde von Interesse sein, bei den noch nicht untersuchten Metallen der Gruppen II bis V nach Ventilwirkung zu suchen, um zu sehen, ob sie vielleicht eine allgemeine Eigenschaft der Metalle dieser Gruppen ist.

---

1) Vgl. F. Förster, Handbuch der angew. physik. Chem. 1. p. 221. Leipzig 1905.

Zusammenfassung.

1. Zink und Cadmium zeigen in wässeriger Lösung von K_2CO_3 ausgeprägte Ventilwirkung von derselben Art wie die bisher bekannte Ventilwirkung (z. B. des Aluminiums).

2. Silber in den wässerigen Lösungen von HCl, HBr, HJ und Kupfer in den wässerigen Lösungen von HF zeigen eine elektrolytische Ventilwirkung, die nicht wie die der anderen Metalle durch eine Gasschicht, sondern durch eine feste Schicht verursacht zu sein scheint.

3. Das elektrolytische Verhalten der Metalle scheint sich dem natürlichen System der Elemente eng anzuschließen.

(Eingegangen 30. April 1908.)

---

6. *Zusammenhang zwischen Kompressibilität, thermischer Ausdehnung, Atomvolumen und Atomwärme der Metalle;*

von E. Grüneisen.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

1. Hr. Richards und seine Mitarbeiter Stull, Brink und Bonnet[1]) haben durch Kompressibilitätsmessungen an einer großen Zahl von chemischen Elementen nachgewiesen, daß die Kompressibilität eine periodische Funktion des Atomgewichtes ist, ähnlich wie Atomvolumen, Ausdehnungskoeffizient u. a. Eigenschaften. Da die Maxima bzw. Minima aller dieser periodischen Eigenschaften ungefähr zusammenfallen, so ist durch die Periodizität zugleich ein gewisser Parallelismus zwischen ihnen bedingt. Hr. Richards hat sich im wesentlichen darauf beschränkt, diesen qualitativ nachzuweisen, obwohl von seiten der Theorie Versuche vorliegen, quantitative Beziehungen aufzustellen.

Die Theorie ist dabei von der Annahme *einatomiger* fester oder flüssiger Körper ausgegangen. Die Bestätigung ihrer Folgerungen würde deshalb als ein Kriterium für die Einatomigkeit der Körper gelten können, vorausgesetzt, daß die übrigen theoretischen Annahmen zutreffen. Im Anschluß an die von mir angestellten Kompressibilitätsmessungen[2]) habe ich deshalb die Theorie an *Metallen* erprobt, denen bisweilen Einatomigkeit zugeschrieben wird.

Theoretische Beziehung.

2. Der erste Versuch, aus einer kinetischen Theorie einatomiger Körper einen Zusammenhang zwischen der Kom-

1) Th. W. Richards, Zeitschr. f. physik. Chem. **61.** p. 77. 171. 183. 1907.

2) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **22.** p. 801. 1907; **25.** p. 825. 1908; im folgenden mit l. c. 1 u. l. c. 2 bezeichnet; Zeitschr. f. Instrkde. **27.** p. 38. 1907; **28.** p. 89. 1908.

pressibilität und anderen physikalischen Eigenschaften nachzuweisen, stammt meines Wissens von Hrn. Slotte.[1]) Wenn ich die von ihm gefundene Beziehung hier übergehe, so geschieht es deshalb, weil darin das Verhältnis des Temperaturkoeffizienten der Kompressibilität zum Ausdehnungskoeffizienten, über das man noch nichts Sicheres weiß, eine ausschlaggebende Rolle spielt. Vorausgesetzt, daß dies Verhältnis klein ist gegen 1, so wird die Slottesche Beziehung ähnlich derjenigen, welche Hr. Mie[2]) in seiner kinetischen Theorie einatomiger Körper gefunden hat. Wir wollen hier, Mies Gedankengange folgend, die betreffende Beziehung möglichst kurz und unter Beschränkung auf die notwendigen Annahmen nochmals herleiten, da im Rahmen seiner umfassenderen Abhandlung einige Voraussetzungen gemacht werden, die für den vorliegenden Zweck nicht wesentlich sind.

3. Unter der Annahme, daß die Atome als Massenpunkte betrachtet werden können, zwischen denen Zentralkräfte wirken, gilt für die ungeordnete Wärmebewegung der Virialsatz von Clausius[3]) in der von ihm selbst gegebenen Form

$$\sum m \overline{u^2} + \sum \overline{r f(r)} = 3 p v, \tag{1}$$

wo m die Masse des Atoms, u seine Geschwindigkeit, r der Abstand zweier Atome, $f(r)$ die zwischen ihnen wirkende Kraft, p der auf die Oberfläche des Körpers wirkende Druck und v sein Volumen ist, unter dem wir das Volumen eines Grammatoms verstehen wollen.

Wenn 3α den kubischen Wärmeausdehnungskoeffizienten, $\varkappa$ die isotherme Kompressibilität bezeichnet, so gilt bekanntlich für den *Spannungskoeffizienten* die Beziehung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{3\alpha}{\varkappa}.$$

T bedeutet die absolute Temperatur. Durch Differenzieren der Gleichung (1) nach T bei konstantem Volumen folgt demnach

$$\frac{3\alpha v}{\varkappa} = \frac{1}{3}\frac{\partial}{\partial T}\left\{\sum m \overline{u^2} + \sum \overline{r f(r)}\right\}_v. \tag{2}$$

1) K. F. Slotte, Öfversigt af Finska Vet.-Soc. Förh. 35. p. 16. 1893; 48. Nr. 8. 1906; Acta Soc. Scient. Fennicae 26. Nr. 5. 1900.

2) G. Mie, Ann. d. Phys. 11. p. 657. 1903. Abschnitt 11, Gl. (37).

3) R. Clausius, Pogg. Ann. 141. p. 125. 1870.

Um über die Änderung des Klammerausdruckes mit der Temperatur etwas aussagen zu können, müssen wir gewisse Annahmen machen.

Die erste, allgemein übliche, ist, daß die mittlere kinetische Energie des Grammatoms für feste Körper, wie für Gase, der absoluten Temperatur proportional gesetzt werden darf, also

$$\sum \tfrac{1}{2} m \overline{u^2} = \tfrac{3}{2} R T, \tag{3}$$

wo R die Gaskonstante (8,3 . 10[7]) bedeutet.

Zweitens nehmen wir mit Mie an, daß die zwischen den Atomen wirkende Kraft aus einem anziehenden Teil $-f_1(r)$ und einem abstoßenden Teil $+f_2(r)$ bestehe, dann weiß man aus dem elastischen Verhalten der festen Körper, daß jedenfalls die abstoßende Kraft sehr viel schneller mit der Entfernung abnimmt als die anziehende. Deshalb wird vorausgesetzt, daß für die anziehenden Kräfte sowohl das Virial $-\sum \overline{r f_1(r)}$, wie der auf sie bezügliche Teil der inneren potentiellen Energie des Grammatoms U_1, bei konstantem Volumen sich nicht merklich mit der Temperatur verändert, also gesetzt werden kann

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\sum \overline{r f_1(r)}\right)_v = 0, \quad \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_v = 0. \tag{4}$$

Die dritte und willkürlichste Annahme ist die, daß die abstoßende Kraft zwischen zwei Atomen ein Potential von der Form

$$\Phi_2(r) = \frac{a}{r^\nu}$$

habe, dann ist

$$f_2(r) = -\frac{\partial}{\partial r}\Phi_2(r) = \frac{\nu}{r}\Phi_2(r),$$

folglich das Virial der abstoßenden Kräfte

$$\sum \overline{r f_2(r)} = \nu \sum \Phi_2(r) = \nu\, U_2, \tag{5}$$

wo U_2 denjenigen Teil der inneren potentiellen Energie des Grammatoms bezeichnet, der sich auf die abstoßende Wirkung zwischen den Atomen bezieht.

Die Änderung von U_2 mit der Temperatur können wir nun leicht ermitteln. Für den gesamten Energieinhalt des Grammatoms bei der Temperatur T und einem zu vernach-

lässigenden äußeren Druck gilt jedenfalls bis auf eine vielleicht zuzufügende additive Konstante

$$\int_0^T C_p \, d T = \sum \tfrac{1}{2} m v^2 + U_1 + U_2,$$

wo C_p die Atomwärme bei konstantem Druck bedeutet. Da nun bei Erwärmung *unter konstant gehaltenem Volumen* der auf der linken Seite dieser Gleichung stehende Energieinhalt sich um $C_v \, d T$ ändert, während U_1 nach (4) unverändert bleiben soll, so erhält man mit Rücksicht auf (3) durch Differenzieren der vorigen Gleichung nach T bei konstantem Volumen

$$C_v = \tfrac{3}{2} R + \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_v,$$

also nach (5)

$$(6) \qquad \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum r f_2(r)\right)_v = \nu \left[C_v - \tfrac{3}{2} R\right].$$

Endlich folgt aus (2) mit Rücksicht auf (3), (4) und (6)

$$(7) \qquad \frac{3 \alpha v}{\varkappa} = R + \nu \left[\tfrac{1}{3} C_v - \tfrac{1}{2} R\right].$$

In dieser Beziehung kommen neben der Gaskonstante R und dem unbekannten Exponenten ν nur meßbare Größen vor. Es wird sich zeigen, daß für die Metalle $3 \alpha v / \varkappa$ erheblich größer als R ist, daß also die Größe des Exponenten ν im Potential der abstoßenden Kraft eine wichtige Rolle spielt. Wenn man mit Mie annimmt, daß das Entfernungsgesetz der Abstoßung für alle verschiedenartigen Atome das gleiche, ν also eine universelle Konstante ist, so sagt Gleichung (7) aus: *Das Produkt aus Spannungskoeffizient und Atomvolumen einatomiger Körper ist eine lineare Funktion der Atomwärme.*

Hr. Mie hat die Beziehung des Dulong-Petitschen Gesetzes in der schon früher von L. Boltzmann[1]) theoretisch gefundenen Form

$$C_v = 3 R$$

eingeführt. Man erhält dann aus (7)

$$(8) \qquad \frac{3 \alpha v}{\varkappa} = \frac{\nu + 2}{2} R.$$

1) L. Boltzmann, Wiener Sitzungsber. 63. 2. Abt. p. 731. 1871.

Dieser in der Tat sehr einfache Zusammenhang zwischen Kompressibilität, Ausdehnungskoeffizient und Atomvolumen (bzw. Atomzahl) läßt sich auch in folgenden Worten aussprechen: *Der Spannungskoeffizient einatomiger fester und flüssiger Körper ist ein bestimmtes Vielfaches der Atomzahl in der Volumeneinheit.*

4. Mit Rücksicht auf die thermodynamische Beziehung, daß die Temperaturänderung bei adiabatischer Kompression gegeben ist durch

$$\frac{dT}{T} = -\frac{dv}{v}\left(\frac{3\alpha v}{\varkappa C_v}\right)$$

und mit Rücksicht auf die Konstanz von C_v würde aus der Mieschen Beziehung (8) folgen: *Alle einatomigen festen und flüssigen Körper erleiden bei gleicher adiabatischer Kompression die gleiche Temperaturerhöhung.*

Prüfung der theoretischen Beziehung.

5. Da die Metalle bei gewöhnlicher Temperatur tatsächlich fast die gleiche Atomwärme ($= 3R$) haben, so wäre auf Grund der theoretischen Beziehung (8) für sie eine annähernde Konstanz der Ausdrücke $3\alpha v/\varkappa$ bzw. $3\alpha v/\varkappa C_v$ zu erwarten. In Tab. 1 (Spalte 6 und 7) sind beide Ausdrücke für möglichst viele Metalle berechnet worden, wobei allerdings für C_v das experimentell bestimmbare und nur wenig verschiedene C_p gesetzt ist (vgl. Tab. 2).

Zur Erleichterung der Kontrolle sind die den Berechnungen zugrunde liegenden Zahlenwerte mit angegeben. Für die Kompressibilität $\varkappa$ habe ich einerseits die von Hrn. Richards und seinen Mitarbeitern, andererseits die von mir gefundenen Zahlen benutzt, dabei aber an den Richardsschen Zahlen eine wahrscheinliche Korrektion von $+0,2 \cdot 10^{-12}$ angebracht.[1]

---

1) Vgl. l. c. 2. p. 849. Die dort versuchte Begründung der Korrektion beruht auf einer irrtümlichen Auffassung meinerseits. Hr. Richards hat die bei Innendruckerhöhung wahrscheinlich eintretende Rohrverlängerung im Prinzip jedenfalls eliminiert. Gleichwohl halte ich einen konstanten additiven Beobachtungsfehler der Richardsschen Zahlen für wahrscheinlich, um so mehr, als Hr. Richards selbst (l. c. p. 181, 194 und 195) die Möglichkeit eines solchen in Betracht zieht. — Bei den weichen Metallen Cd, Sn, Pb, Bi habe ich die korrigierten Richardsschen Zahlen, bei Ni die von mir gefundene bevorzugt, im übrigen die Mittel gebildet, soweit von uns beiden Messungen vorlagen.

Es ist klar, daß bei der Unsicherheit der Messungsergebnisse, auch bezüglich des Ausdehnungskoeffizienten einiger Metalle, an die Übereinstimmung zwischen theoretischen Beziehungen und der Erfahrung nur geringe Ansprüche gemacht werden können. Eine Unsicherheit von 10 Proz. in den Zahlen von Spalte 6 und 7 kann leicht vorkommen.

Tabelle 1.

(Alle Zahlen gelten für etwa 18° C.)

	1	2	3	4	5	6	7
	Atom-gewicht A	Atom-volum v	Ausd.-Koeffiz. $3\alpha \cdot 10^6$	Kom-press. $\varkappa \cdot 10^{12}$ [C.G.S.]	Atom-wärme $C_p \cdot 10^{-7}$ [C.G.S.]	$\frac{3\alpha v}{\varkappa} \cdot 10^{-8}$ [C.G.S.]	$\frac{3\alpha v}{\varkappa C_p}$
Natrium	23,0	23,5	210	15,6	29,0	3,2	1,1
Magnesium	24,4	14,4	76	2,9	23,9	3,8	1,6
Aluminium	27,1	10,0	72	1,4	24,4	5,0	2,1
Kalium	39,1	45	250	32	26,1	3,5	1,3
Eisen	55,9	7,2	33	0,61	25,1	3,9	1,6
Nickel	58,7	6,6	37	0,57	26,4	4,3	1,6
Kupfer	63,6	7,1	48	0,75	24,2	4,5	1,9
Zink	65,4	9,2	78	(1,7)	24,9	(4,2)	(1,7)
Palladium	106	8,9	35	0,57	25,4	5,5	2,2
Silber	108	10,3	55	0,98	24,8	5,8	2,3
Cadmium	112	13,0	86	2,1	25,8	5,3	2,1
Zinn	119	16,3	64	1,9	26,2	5,5	2,1
Antimon	120	17,9	29	2,4	24,0	2,2	0,9
Platin	195	9,1	27	0,40	26,1	6,1	2,4
Gold	197	10,3	41	0,64	25,6	6,6	2,6
Quecksilber	200	14,7	181	3,9	28,0	6,8	2,4
Thallium	204	17,2	84	2,8	27,3	5,2	1,9
Blei	207	18,3	82	2,4	26,7	6,2	2,3
Wismut	208	21,2	38	3,0	25,4	2,7	1,1

Nun sieht man aber, daß die Schwankungen der Zahlen weit über diesen Betrag hinausgehen, es ist also mit Bestimmtheit zu sagen, daß die Miesche Beziehung keine für alle Metalle streng gültige ist. Trotzdem kann ihr ein gegewisser Erfolg nicht abgesprochen werden. Der Ausdruck

$\alpha v/\varkappa$ weist, verglichen mit den einzelnen Größen 3α, v und $\varkappa$, *inge* Schwankungen auf, besonders wenn man Antimon und ismut ausschaltet, die in den meisten Gesetzmäßigkeiten mit deren Metallen nicht vergleichbar sind. Auch bemerkt man den Abweichungen von der Mieschen Beziehung eine Regel-ißigkeit derart, daß im großen und ganzen das Produkt aus annungskoeffizient und Atomvolumen mit der Größe des omgewichtes zunächst schneller, dann langsamer ansteigt. kommt es, daß für die Metalle mit einem Atomgewicht er 100, ausgenommen Sb und Bi, mit verhältnismäßig guter nnäherung

$$\frac{3\alpha v}{\varkappa} = 5{,}9 \,.\, 10^8 [\mathrm{cm^2 g\, sec^{-2}}], \quad \text{bzw.} \quad \frac{3\alpha v}{\varkappa C_v} = 2{,}3$$

genommen werden kann. Hier bildet auch das flüssige ecksilber keine bemerkenswerte Ausnahme. Es eröffnet sich durch die Möglichkeit, die Kompressibilität für andere Metalle berechnen.

Als Beispiel sei Iridium gewählt, dessen Ausdehnungs-effizient von Benoit zu $3\alpha = 19 \,.\, 10^{-6}$ gefunden wurde, d dessen Atomwärme bei 18° sich aus Versuchen der Herren eger und Diesselhorst, die mir die Zahl freundlichst tteilten, zu $25{,}5 \,.\, 10^7$ [C.G.S.] ergibt. Das Atomvolumen ist $= 8{,}6$. Mit diesen Zahlen berechnet sich aus den beiden gegebenen Formeln

$$\varkappa = 0{,}28 \,.\, 10^{-12}\ [\mathrm{C.G.S.}]\,.$$

dium würde also von den bisher untersuchten Metallen das am nigsten kompressible sein. Dem hier berechneten Werte $\varkappa$ und n früher von mir beobachteten Werte $E = 51{,}5 \,.\, 10^{11}$ [C.G.S.] rde nach der Formel

$$\varkappa = \frac{3(1-2\mu)}{E}$$

Zahl

$$\mu = 0{,}26$$

tsprechen. Man hat hier eine Bestätigung dafür, daß große rte mit kleinem μ verbunden ist.[1] Denn Iridium ist das rteste der hier angeführten Metalle.[2]

---

1) l. c. 2. p. 847. Der Satz darf nicht umgekehrt werden. Kleines μ nmt auch bei weichen Metallen vor.

2) l. c. 1. p. 850.

6. Gelegentlich der Messung von μ hatte ich auf eine Beziehung aufmerksam gemacht[1]), wonach μ in der Regel um so größer sei, je kleiner der Ausdruck $\alpha E_a / c_p s$ sich berechnet. Hier bedeutete E_a den adiabatischen Elastizitätsmodul, c_p die spezifische Wärme der Masseneinheit, s die Dichte. Jener Zusammenhang ist durch die Konstanz von

$$\frac{3\alpha v}{\varkappa C_v} \equiv \frac{\alpha E_a}{c_p s (1 - 2\mu)}$$

offenbar bedingt und stellt daher nur eine etwas allgemeiner gefaßte Beziehung dar als die Miesche.

7. Lothar Meyer[2]) und Richarz[3]) haben gezeigt, daß die Größe des Atomgewichtes und -volumens auch die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme mit der Temperatur und daher die besonders in tiefern Temperaturen auffallenden Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz bedingt. Es scheint also eine gewisse Analogie zwischen der Gültigkeit dieses Gesetzes und derjenigen der Mieschen Beziehung zu bestehen. Man erkennt das am deutlichsten, wenn man etwa die von U. Behn[4]) bestimmten Werte der mittleren Atomwärme zwischen -186^0 und -79^0 C. mit den Zahlen von Spalte 6 (Tab. 1) vergleicht. Der Gang ist in beiden Zahlenreihen zum Teil identisch. Ohne theoretische Unterlage würde es aber keinen physikalischen Sinn haben, diesen Zusammenhang zum Aufbau einer empirischen Ergänzung der Mieschen Beziehung zu verwerten.

8. Die Frage, warum die Miesche Beziehung für die Metalle nicht streng erfüllt ist, kann in zweierlei Weise beantwortet werden. Entweder die Metalle sind nicht einatomig, oder die übrigen Voraussetzungen der Theorie sind zu eng. Vorläufig möchte ich die zweite Antwort für die wahrscheinlichere halten. Vor allem scheint mir die Annahme eines Potentials der abstoßenden Kräfte in der Form $\Phi(r) = a/r^{\nu}$ am wenigsten Zutrauen zu verdienen. Der bei Metallen mit

---

1) l. c. 2. p. 847.
2) L. Meyer, Moderne Theorien, p. 167. 1884.
3) F. Richarz, Wied. Ann. **48**. p. 708. 1893.
4) U. Behn, Wied. Ann. **66**. p. 237. 1898; Ann. d. Phys. **1**. p. 257. 1900.

hohem Atomgewicht gültige Wert $3\alpha v/\varkappa = 5{,}9 \cdot 10^8$ würde für v etwa die Zahl 12 erfordern.

Die vollkommen abweichenden Werte für Antimon und Wismut möchte ich allerdings für Anzeichen einer abweichenden molekularen Struktur halten.

Verhältnis der spezifischen Wärmen $C_p : C_v$.

9. Es wurde oben auf den geringen Unterschied zwischen C_p und C_v Bezug genommen. In der folgenden Tab. 2 sind die Zahlen $C_p : C_v$ nach der bekannten thermodynamischen Gleichung

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + 3\alpha T\left(\frac{3\alpha v}{\varkappa C_v}\right)$$

für 18° C. berechnet worden, wobei der geklammerte Ausdruck mit Vernachlässigung des Unterschiedes von C_p und C_v aus Spalte 7 von Tab. 1 entnommen ist. Seine angenäherte Konstanz von Material zu Material und geringe Abhängigkeit von der Temperatur[1]) hat zur Folge, daß *das Verhältnis der spezifischen Wärmen für die meisten Metalle wesentlich durch das Produkt aus der absoluten Temperatur und dem Ausdehnungskoeffizienten bei dieser Temperatur bestimmt ist.* Dasselbe gilt vom Verhältnis der isothermen zur adiabatischen Kompressibilität, denn es ist $\varkappa_i/\varkappa_a = C_p/C_v$.

Tabelle 2.

Verhältnis der spezifischen Wärmen $C_p : C_v$ bei 18° C.

Natrium	1,067	Silber	1,037
Magnesium	1,035	Cadmium	1,052
Aluminium	1,044	Zinn	1,039
Kalium	1,087	Antimon	1,008
Eisen	1,014	Platin	1,019
Nickel	1,017	Gold	1,031
Kupfer	1,026	Thallium	1,046
Zink	1,039	Blei	1,055
Palladium	1,021	Wismut	1,012

1) α/C_v wächst nur langsam mit der Temperatur (vgl. Ann. d. Phys. **26**. p. 211. 1908), von $\varkappa$ dürfte nach den bisher vorliegenden Versuchen dasselbe anzunehmen sein, v ist der Dichte umgekehrt proportional, wächst also nur sehr wenig.

10. Zum Schluß möchte ich noch eine Bemerkung über *nichtmetallische* Elemente hinzufügen, von denen Hr. Richards eine Anzahl untersucht hat. Ich greife zwei sehr verschiedene heraus, deren Kompressibilitäten mit Rücksicht auf die an allen Richardsschen Zahlen angebrachte Korrektion im Verhältnis 1:260 stehen, nämlich Silicium und flüssiges Chlor. Berechnet man $3\alpha v/\varkappa$[1]), so ergibt sich 7.10^8 für Si, 5.10^8 für Cl, während wir für die Metalle von höherem Atomgewicht den Mittelwert $5,9.10^8$ gefunden hatten. *Es besteht also die interessante Tatsache, daß auch für eine Reihe nichtmetallischer Elemente der Spannungskoeffizient etwa dasselbe Multiplum der Atomzahl/ccm ist, wie für Metalle.*

Charlottenburg, April 1908.

1) Der Ausdehnungskoeffizient des Siliciums ist von Fizeau, der des Chlors von Knietsch bestimmt worden. Vgl. Landolt-Börnsteins Tabellen, 3. Aufl. p. 198. 1905.

(Eingegangen 8. Mai 1908.)

7. Über lichtelektrische Kanalstrahlen; von H. Dember.

J. J. Thomson[1]) fand, daß bei der lichtelektrischen Entladung in verdünnten Gasen Teilchen den Transport der Elektrizitität vermitteln, deren spezifische Ladung e/m mit der von Kathodenstrahlen übereinstimmt. In einer fast gleichzeitig veröffentlichten Untersuchung gelang es P. Lenard[2]) zu zeigen, daß die vom Licht ausgelösten Strahlen nicht, wie Thomson es annahm, aus den Gasschichten, welche die Kathode umgeben, sondern aus der Kathode selbst herauskommen. Die Wirkung des Lichtes bei den lichtelektrischen Erscheinungen beruht also nach Lenard darauf, daß die Lichtstrahlen beim Auftreffen auf negativ geladene, lichtelektrisch empfindliche Substanzen Quanten oder Elektronen auslösen, die den Atomen des Kathodenmaterials entstammen. Wird die empfindliche Elektrode durch eine Stromquelle fortdauernd auf einem negativen Potential gehalten, so kann durch die Einwirkung des wirksamen Lichtes zwischen dieser Kathode und einer ihr gegenüberstehenden Elektrode mit höherem Potential eine kontinuierliche Strömung negativer Teilchen hervorgerufen werden. Wenn diese Entladung in einem Gase stattfindet, dann werden die Gasteilchen durch die aus der Kathode herausfahrenden, vom Felde beschleunigten Elektronen ionisiert, und die sich so ergebende, rein unselbständige lichtelektrische Entladung zeigt dann zu der als Glimmentladung bezeichneten Entladungsform in Geisslerschen Röhren viele Beziehungen.

So konnte z. B. in einer früheren, von Hrn. Prof. Warburg angeregten Untersuchung[3]) nachgewiesen werden, daß

1) J. J. Thomson, Physik. Zeitschr. 1. p. 20. 1899; u. a. Phil. Mag. (V) 48. p. 547. 1899.
2) P. Lenard, Wiener Ber. 108. IIa. p. 1649. 1899; u. a. Ann. d. Phys. 2. p. 359. 1900.
3) H. Dember, Ann. d. Phys. 20. p. 379. 1906.

unter vergleichbaren Verhältnissen in reinen Gasen bei denjenigen Metallen der stärkere lichtelektrische Strom auftritt, an welchen das normale Kathodengefälle am kleinsten ist. Weiterhin wurde gefunden[1]), daß es an einer lichtelektrisch äußerst empfindlichen Kathode möglich ist, den dicht an die Kathode grenzenden Teilen der Glimmentladung durch den Hallwachs-Effekt an der Kathode so viele Elektronen zuzuführen, daß hierdurch der Potentialabfall an ihr stark herabgesetzt wird.

Die Glimmentladung in einem Geisslerschen Rohre setzt sich demgemäß aus zwei Entladungsvorgängen zusammen. Erstens aus der selbständigen Entladung, der eigentlichen Glimmentladung, und zweitens aus dem sich darüber lagernden, relativ schwachen unselbständigen lichtelektrischen Strom, welcher erst von dem Lichte der an die Kathode angrenzenden leuchtenden Schichten der Glimmentladung ausgelöst wird.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der lichtelektrischen Entladung und der Glimmentladung bestand bisher darin, daß bei der Glimmentladung auch positive Strahlen — die von Goldstein entdeckten Kanalstrahlen — eine Rolle spielen. Die in dieser Arbeit wiedergegebenen Versuche sollen zeigen, daß auch bei der lichtelektrischen Entladung Strahlen mit positiver Ladung auftreten.

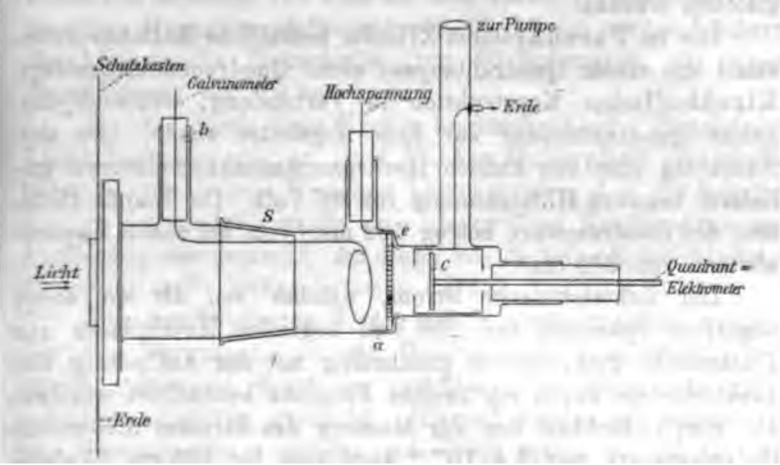
Zum Nachweis dieser lichtelektrischen Kanalstrahlen wurde die folgende Anordnung benutzt (vgl. Figur).

In dem mit einer 4 mm dicken aufgekitteten Quarzplatte verschlossenen Glasgefäß wurde auf einer Einschnürung des Glases (*e*) die lichtelektrisch empfindliche Metallplatte durch ein an die Glaswand anschließendes, leicht federndes Kupferblech (*a*) festgehalten. Von diesem Blech führte ein Kupferdraht durch eine eingekittete Schellackisolation hindurch zum negativen Pol einer Hochspannungsakkumulatorenbatterie, deren positiver Pol geerdet war. Die empfindliche Metallplatte selbst war, wie die zuerst von Goldstein zum Nachweis der Kanal-

1) H. Dember u. G. Gehlhoff, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 8. p. 263. 1906; A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 10. p. 576. 1903; G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 12. p. 622. 1903.

strahlen bei der Glimmentladung benutzten Platten, mehrfach durchbohrt.

Im Abstande von 0,5 cm von der Metallplatte war ein als Anode dienender, am Ende zum Kreise gebogener Platindraht angebracht, er führte bei (*b*) durch eine Schellackisolation aus dem Rohre heraus. Diese Anode war durch ein Drehspulengalvanometer nach Deprez-d'Arsonval, Wippe und Jodcadmium–Amylalkoholwiderstand zur Erde abgeleitet. Hinter



$^1/_2$ nat. Größe.

der empfindlichen Metallplatte wurde ein aus Kupferblech gearbeiteter Faradayscher Zylinder fest an die Wände des verengerten Entladungsrohres angepreßt und durch einen in die Glaswand eingeschmolzenen Draht zur Erde geführt. Die kreisrunde vordere Öffnung des Faradayschen Zylinders hatte einen Durchmesser von 6 mm. Im Innern des Zylinders saß die Auffangeplatte (*c*), von einem Kupferdraht getragen, der durch eine eingekittete Schellackisolation aus der Röhre hinausgeführt war.

Das Entladungsrohr war mit einem sehr gut schließenden Schliff an einer Toeplerpumpe angebracht und stand außerdem mit einem mit Kokosnußkohle gefüllten Glasgefäß in Verbindung, so daß auch eine Evakuation nach dem Dewarschen Verfahren angewendet werden konnte.

Um die empfindlichen Zink- und Magnesiumplatten, die an der freien Luft lichtelektrisch ermüden, rasch auswechseln zu können, war das Entladungsrohr mit dem großen Schliff (*S*) versehen. Das Überkriechen von Ladungen von der an negativer Spannung liegenden Metallplatte zur Auffangeplatte wurde im Innern des Rohres durch den zur Erde abgeleiteten Faradayschen Zylinder verhindert. Auf der Außenseite des Rohres diente ein geerdeter, fest anliegender Stanniolring dem gleichen Zwecke.

Die im Faradayschen Zylinder befindliche Auffangeplatte stand mit einem Quadrantenpaar eines Quadrantelektrometers Kirchhoffscher Konstruktion in Verbindung, während das zweite Quadrantenpaar zur Erde abgeleitet wurde. An der Nadel lag eine von kleinen Hochspannungsakkumulatoren gelieferte negative Hilfsspannung von 28 Volt. Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug 182 mm/Volt bei einem Skalenabstand von 235 cm.

Der lichtelektrische Strom, welcher von der an einer negativen Spannung von 258 Volt liegenden Metallplatte zur Platinanode ging, konnte gleichzeitig mit der Aufladung des Elektrometers durch ein zweites Fernrohr beobachtet werden. Die Empfindlichkeit des zur Messung des Stromes dienenden Galvanometers war $3{,}4 \,.\, 10^{-10}$ Amp./mm bei 195 cm Skalenabstand.

Das Entladungsrohr, sowie alle Zuleitungen zum Elektrometer waren sorgfältig gegen äußere elektrische Einflüsse durch geerdete Blechhüllen geschützt. Ebenso war durch angelötete Blechhüllen noch innerhalb des Kastens, der zum Schutze des Glasrohres diente, dafür gesorgt, daß die lichtelektrisch nie ganz unempfindlichen kupfernen Verbindungsdrähte von ultraviolettem Licht nicht getroffen werden und sich durch Erregung positiv aufladen konnten.

Um zu verhindern, daß die von der Lichtquelle ausgehende erhitzte Luft an das Versuchsrohr herankommen konnte, war der einhüllende Blechkasten mit einer Quarzplatte abgedeckt. Als Lichtquelle diente eine von Heraeus gebaute Quarzquecksilberdampflampe, die, an eine Akkumulatorenbatterie von 110 Volt geschaltet, mit 2,5 Amp. und 72 Volt Klemmenspannung in einem Abstande von 40 cm von dem Entladungs-

rohre brannte. Um störende Einflüsse durch Erwärmung von der Quarzlampe aus zu vermeiden, war das Licht gezwungen, in einem mit Quarzplatten versehenen Absorptionsgefäße eine 4 cm starke Schicht destillierten Wassers zu passieren.

Als lichtelektrisch empfindliche Substanzen wurden Zink und Magnesium gewählt, weil sich an diesen Metallen der lichtelektrische Strom ohne weiteres galvanometrisch beobachten läßt. Die zur Untersuchung gekommenen Metallplatten hatten einen Durchmesser von 2,35 cm und waren 1,2 mm dick. Die benutzte Magnesiumplatte war von 43 0,6 mm weiten Löchern durchbohrt, die Zinkscheibe trug 60 Bohrungen, die einen Durchmesser von 0,8 mm hatten.

Da das durch diese Kanäle hindurchgehende ultraviolette Licht imstande war, an einer blanken Kupferplatte eine merkliche lichtelektrische Erregung hervorzurufen, d. h. die Scheibe positiv aufzuladen, wurde eine abgegriffene Kupfermünze zur Auffangeplatte gemacht. An dieser konnte keine lichtelektrische Erregung mehr wahrgenommen werden.

Die durchlöcherten Zink- und Magnesiumplatten wurden vor den Versuchen, um ein Verschmieren ihrer Oberflächen durch Putzmittel sicher zu verhüten, mit einem stählernen Schaber sorgfältig geschabt. Hierauf wurden sie schnell in das Versuchsrohr eingesetzt und dieses zuerst mit der Quecksilberpumpe soweit wie möglich ausgepumpt und dann nach dem Dewarschen Verfahren evakuiert. Während die Messungen ausgeführt wurden, stand das Entladungsrohr dauernd mit der abgekühlten Holzkohle in Verbindung; die Zuleitung zur Toeplerpumpe war durch einen Hahn abgesperrt. Sobald das Vakuum hoch genug war, was durch die flüssige Luft meist in wenigen Minuten der Fall gewesen ist, wurde nach Öffnung des Elektrometererdschlüssels und der Lichtklappe stets eine *positive* Aufladung des Elektrometers beobachtet. Die bei dem geringen Gasdrucke sehr kleine lichtelektrische Strömung zwischen den empfindlichen Metallplatten und der Anode war mit dem Galvanometer gerade noch beobachtbar und betrug 3,4 bis $6{,}0 \cdot 10^{-10}$ Amp.

Die positiven Aufladungen des Quadrantelektrometers entsprachen folgenden Strömen:

An einer frisch geschabten *Zinkplatte:*

$4{,}0 \cdot 10^{-14}$ Amp.
4,1 "
4,0 "
3,0 "
3,4 "

An einer an der Luft ermüdeten *Zinkplatte:*

$2{,}1 \cdot 10^{-14}$ Amp.

An einer frisch geschabten *Magnesiumplatte:*

3,6 bis $6{,}6 \cdot 10^{-14}$ Amp.

Eine zwischen die Quarzquecksilberlampe und die Versuchszelle geschobene Glasplatte von 2 mm Stärke verhinderte sowohl das Eintreten des Hallwachs-Effektes wie das Entstehen der positiven Aufladung. Um sicher zu sein, daß die positiven Ladungen nur zu beobachten sind, wenn gleichzeitig lichtelektrische Kathodenstrahlen ausgelöst werden, wurde eine rohe, ungeputzte durchlöcherte Zinkplatte in das Entladungsrohr gebracht, dieses ausgepumpt und dem ultravioletten Lichte ausgesetzt. Hierbei zeigte sich eine kaum merkbare positive Aufladung des Elektrometers, die der sehr geringen lichtelektrischen Empfindlichkeit der an der Luft ermüdeten Zinkplatte entsprach. Dann wurde auf derselben Platte mit dem Stahlschaber eine frische Oberfläche hervorgerufen und im evakuierten Rohre wiederum belichtet, sofort ergab sich eine schnelle positive Aufladung des Elektrometers.

Aus diesen Versuchen scheint zu folgen, daß beim lichtelektrischen Effekt gerade so wie bei der Entladung in Geisslerschen Röhren gleichzeitig mit den Kathodenstrahlen eine Strömung positiv geladener Teilchen in entgegengesetzter Richtung stattfindet.

Die Versuche sollen fortgesetzt werden.

Dresden, Physik. Inst. der techn. Hochschule, Mai 1908.

(Eingegangen 6. Mai 1908).

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1908. № 8.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 26.

1. *Elektrochemisches Äquivalent und Temperatur;*

von Friedrich Kohlrausch und Rudolf H. Weber.

Der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Auszuge mitgeteilt am 15. November 1907. Vgl. Verhandlungen 1907. p. 681.

Ausgeführt mit Mitteln der Jagor-Stiftung in Berlin.

Die fundamentale Frage, ob das Faraday-Webersche elektrochemische Äquivalent, der Quotient aus Ionenäquivalent und der an dieses gebundenen Elektrizitätsmenge, eine unveränderliche Naturkonstante ist, konnte man bezüglich eines etwaigen Einflusses der Stromdichte, der Wertigkeit der Ionen und der Temperatur aufwerfen. Die Unabhängigkeit von der Stromdichte darf wohl innerhalb weiter Grenzen durch zahlreiche Versuche, u. a. von Quincke, als genügend nachgewiesen gelten. Daß zweitens die Wertigkeit der Ionen ohne merkliche Einwirkung zu sein scheint, wurde kürzlich noch für zwei, *je* aus ein- oder zweiwertigen Ionen bestehende Salze, Silbernitrat und Kupfersulfat, aus sehr genauen Messungen von Richards, Collins und Heimrod gefolgert. Aufklärungsbedürftig bleiben freilich noch manche, besonders an mehrwertigen Ionen beobachtete Erscheinungen bei dem Stromübergang zwischen ungleich verdünnten Lösungen.

Daß die dritte mögliche, nicht von vornherein zu beurteilende Abhängigkeit, nämlich von der Temperatur, nicht erheblich sein kann, folgte schon aus Faradays eigenen Beobachtungen an geschmolzenen und gelösten Salzen; auch würde ein grober Einfluß in den unzähligen Fällen, wo Lösungen ungleicher Temperatur zusammenstoßend elektrolysiert wurden, längst erkannt worden sein. Die erste, und lange Zeit einzige auf diesen Punkt gerichtete feinere Untersuchung verdanken wir Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick, welche gelegentlich ihrer großen silbervoltametrischen Arbeit vergleichende Mes-

sungen bei 4° und 50° ausführten.[1]) Der damals gefundene Temperaturkoeffizient von rund $+{}^1/_{100000}$ wurde noch in neuester Zeit als eine bei genauen Beobachtungen zu berücksichtigende Zahl angenommen.[2])

Die neulich (seit der Ausführung und der früheren Veröffentlichung unserer Beobachtungen) kurz mitgeteilten Resultate des National Physical Laboratory[3]) haben aber am Silbervoltameter diesen Einfluß der Temperatur nicht bestätigt.

Die Elektrolyse des Silbernitrats gilt, wohl mit Recht, als das zuverlässigste voltametrische Mittel. Eine, stellenweise recht scharfe Kritik, welche dem Vorgange eine Zeitlang zu Teil wurde, seitdem nämlich die umsichtigen Untersuchungen der Herren Schuster und Crossley auf eine früher nicht bemerkte Fehlerquelle hingewiesen hatten, darf jetzt als eine übertriebene bezeichnet werden. Immerhin ist jene Fehlerquelle von Anderen bestätigt worden[4]) und noch nicht völlig aufgeklärt; jedenfalls läßt sich nicht sicher sagen, wie sie in verschiedenen Temperaturen wirkt. Die beiden genannten Messungen, jede von Beobachtern herrührend, die an Sorgfalt und Erfahrung in der Messung schwerlich übertroffen werden können, haben zu widersprechenden Ergebnissen geführt. Man ist also nicht sicher, ob kleine Variationen, die man etwa findet, nicht mit den Fehlerquellen zusammenhängen, und ist folglich auch nicht sicher darüber, ob Änderungen, die unter einwurfsfreien Bedingungen hätten eintreten sollen, nicht vielleicht durch die Fehlerquellen verdeckt worden sind.

Wir versuchen die Frage mit anderen Mitteln zu beantworten.

Zuvor sind aber noch die, durch ein interessantes Verfahren von den Herren Th. W. Richards und W. N. Stull[5])

---

1) Lord Rayleigh u. Mrs. Sidgwick, Phil. Trans. **2.** p. 457. 1884. Auch Richards, Collins und Heimrod (Zeitschr. f. physik. Chem. **32.** p. 343. 1900) fanden früher Änderungen von gleicher Ordnungsgröße.

2) Verhandl. d. Intern. Konferenz üb. Elektr. Einh., Berlin 1906, p. 22.

3) Proc. Roy. Soc. A. **80.** p. 78. 1907. (Anm. bei d. Korr.: auch Phil. Trans. A. **207.** p. 569. 1908; daselbst s. auch weitere Literatur.)

4) Unter Anderen von Myers, Kahle, Richards, van Dijk, Bose, während sie sich bei den Messungen des National Laboratory, wenn überhaupt, doch in kleinem Maße zeigte.

5) Th. W. Richards u. W. N. Stull, Zeitschr. f. physik. Chem. **42.** p. 621. 1903.

gewonnenen Resultate hervorzuheben, die wir bei der früheren Veröffentlichung[*] leider übersehen hatten. Diese Versuche haben den Vorzug, ein viel größeres Temperaturintervall als das mit dem gewöhnlichen Silbervoltameter verfügbare zu umfassen, indem nämlich eine wässerige Silbernitratlösung von Zimmertemperatur mit einem geschmolzenen Gemisch äquivalenter Mengen von Kalium- und Natriumnitrat und 10 Proz. Silbernitrat bei 250° verglichen wurde. Es sind also nicht zwei gleiche Prozesse bei verschiedener Temperatur ausgeführt worden, sondern das durch die elektrolytische Wanderung von Ag und NO_3 in wässeriger Lösung entstandene Produkt wurde mit der Silbermenge verglichen, die sich aus dem direkt vom Strom abgeschiedenen Silber und den Silbermengen zusammensetzt, welche durch die an die Elektrode gelangenden Ionen K und Na reduziert werden.

Als interessantes Resultat ergab sich, daß die Niederschläge, nachdem sie wegen der, analytisch ermittelten Einschlußmengen korrigiert worden waren, in beiden Voltametern bis auf einige Hundertel Milligramm gleich gefunden wurden, bei 1,1 g Gesamtniederschlag nämlich mit einem mittleren Überschuß von nur $^1/_{20}$ mg in der geschmolzenen Mischung. Vorausgesetzt, daß das elektrolytisch gewanderte Kalium und Natrium an der Elektrode durch die genau äquivalente Silbermenge ersetzt worden ist und ferner, daß den Einzelprozessen ein und derselbe Temperaturkoeffizient zukommt, berechnet sich dieser auf $1/(5 . 10^6)$, d. h. er liegt innerhalb der Grenze der Versuchsfehler.

1. Elektrochemisches Äquivalent und Konstitution der Elektrizität und des Körperatoms.

Eine Inkonstanz des elektrochemischen Äquivalentes würde die Frage im Gefolge haben, in welcher Weise die stöchiometrischen Äquivalentzahlen an der Veränderlichkeit teilnehmen.

Ein variabeles elektrochemisches Aquivalent bedeutet ein variabeles Verhältnis der Masse eines chemischen Äquivalentes (bei einwertigen Elementen des Atoms) zur Valenzladung. Ins einzelne ausgeführt sind nun verschiedene Vorstellungen möglich. Die beiden einfachsten würden sein: 1. die Masse des Atoms

bleibt konstant, aber die Valenzladung ändert sich mit der Temperatur; oder 2. die Valenzladung ist unveränderlich, aber die Masse des Atoms hängt von der Temperatur ab. Trifft die Änderung alle Ionen in gleichem Verhältnis, so führen bei der Elektrolyse beide Annahmen zum gleichen Resultat: Das elektrochemische Äquivalent hat einen für alle Elektrolyte gleichen Temperaturkoeffizienten; das Faradaysche Gesetz bleibt in jeder Temperatur bestehen. Das *relative* Atom- oder Äquivalentgewicht ist temperaturunabhängig; eine in beliebiger Temperatur gesättigte chemische Verbindung bleibt, insofern ihre Teile stets dieselbe Temperatur haben, in allen Temperaturen gesättigt.

Andersartige Schlüsse ergeben sich, wenn die Veränderlichkeit nach den chemischen Elementen oder Ionen individualisiert ist. Dann läßt die Annahme Nr. 1 das Faradaysche Gesetz höchstens bei einer bestimmten Temperatur als ein streng gültiges zu, während Nr. 2 zu der Folgerung führt, daß die Äquivalentverhältnisse mit der Temperatur variabel sind und daß eine chemische Verbindung von bestimmtem Massenverhältnis im allgemeinen nur bei einer bestimmten Temperatur gesättigt ist. Das wären Schlüsse von weittragendem Inhalt.

Aber auch, wenn man den gemeinschaftlichen Temperaturkoeffizienten für alle Elektrolyte festhält, bleiben die Folgen tief einschneidend. Die eine Alternative, daß das chemische Atomgewicht der Elemente sich ändere, muß von der alten Vorstellung der Atome unbedingt abgelehnt werden. Der elektrischen Theorie der Materie freilich wird sie nicht von vornherein widersinnig erscheinen.

Dagegen wird die letztere Theorie nun, insofern sie das konstante elektrochemische Äquivalent als einen der wichtigsten Ausgangspunkte für die Hypothese des elektrischen Elementarquantums benutzt, welche sich anschickt, die Grundvorstellungen über die Natur zu beherrschen, die Vorstellung ablehnen müssen, daß die Valenzladung variiere; denn dem Elementarquantum wird seine charakteristische Eigenschaft entzogen, wenn seine Größe veränderlich ist.

In jedem Falle erscheint der Satz von der Konstanz des elektrochemischen Äquivalentes als ein Fundament unserer

Naturanschauungen und — mit den Worten Bessels bei seinen Pendeluntersuchungen zu reden — „es wird immer ein Interesse haben, die Wahrheit des Satzes so scharf zu prüfen, wie die Hilfsmittel jeder Zeit erlauben".

2. Verfahren. Allgemeines; die ersten Versuche.

Unsere Beobachtungen beziehen sich nicht auf Elektroden, sondern auf die Übergangsstelle eines Stromes zwischen ungleich warmen Strecken einer Lösung. Eine solche Stelle wirkt für die *Differenz* der auf der warmen und auf der kalten Seite mit dem Strom wandernden Ionen ähnlich wie eine Elektrode[1]); ein beiderseitiger Unterschied des elektrochemischen Äquivalentes 𝔈 muß sich im Freiwerden eines Ions äußern, nämlich des positiven, falls 𝔈 in der Stromrichtung abnimmt, und umgekehrt. Das Abscheiden ist hier aber nicht mit einem Freiwerden von Elektrizität verbunden; die vermöge eines Wechsels von 𝔈 überflüssig werdenden wandernden Körper würden als gewöhnliche Massen abgeschieden werden.

Für die Einzelfälle ist folgendes anzunehmen. Von den *Kationen* würden wasserbeständige Metalle als solche sichtbar werden. In unseren Beispielen ($NaNO_3$, $NaClO_3$, KJ, KBr) müßten durch freiwerdendes Alkalimetall OH-Verbindungen entstehen und alkalische Reaktion bewirken. Von den *Anionen* NO_3 und ClO_3 ist zu erwarten, daß sie durch ihr Freiwerden im Wasser zu saurer Reaktion führen würden. — Der bei den Umsetzungen freiwerdende Wasserstoff oder Sauerstoff würde, wenn in hinreichender Menge entwickelt, als Gas sichtbar werden; vom Sauerstoff wäre vielleicht ein Angriff auf die anwesenden organischen Stoffe zu vermuten. *Die gebildeten Alkalien oder Säuren würden an der Stromwanderung teilnehmen.*

Anders liegen die Verhältnisse für freiwerdendes *Jod*, welches ja schon in einer gewöhnlichen wässerigen Jodkaliumlösung wesentlich als solches ausgeschieden wird und an der Elektrolyse nicht weiter teilnimmt. In Gegenwart von Amylum,

---

1) Mit eingeschobenen Metallelektroden würden Anordnungen möglich sein, welche die Differenz durch Wägung bestimmen lassen, wenn man ein edles Metall hätte, bei dem der Kathoden- und der Anodenvorgang ineinander umkehrbar verlaufen, was beim Silber bekanntlich nicht der Fall ist.

wie bei uns, bildet es Jodamylum und darf dann als liegen bleibend angenommen werden, was für die Empfindlichkeit der Reaktion von Bedeutung ist. *Brom* endlich mag einesteils Bromamylum entstehen lassen, anderenteils etwas Farbstoff zerstören und vielleicht ein wenig Bromwasserstoff bilden.

Als Reagenzien auf die Vorgänge dienten Farbindikatoren. Man beobachtete gleichzeitig an je einer Übergangsstelle des Stromes von kalt zu warm und von warm zu kalt.

Erste Versuche. Hierüber werde kurz berichtet. Die Versuche wurden noch in der Erwartung eines Temperaturkoeffizienten von der Ordnung des von Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick gefundenen begonnen.

Die zu elektrolysierende Lösung befand sich in einem W-förmigen Rohr, dessen mittlere Schenkel in der oberen Hälfte verengt sind. Diese oberen Teile erhitzen sich durch den Strom. Die Elektroden sitzen in den Seitenschenkeln. Mochte nun aber das Ganze in Luft stehen oder mochten die unteren, weiteren Teile durch ein Bad gekühlt werden, in beiden Fällen entstanden (erkannt an der Wanderung von zugesetzten Färbungsmitteln) Strömungen in der Flüssigkeit, welche die Grenzschichten so stark vermischten, daß die aus der Veränderlichkeit des elektrochemischen Äquivalentes zu erwartende kleine Reaktion erheblich gestört werden mußte. Bei langer Stromdauer führten die Strömungen sogar Elektrodenprodukte bis an die kritischen Schichten.

Da wegen der schlechten Wärmeleitung der Lösungen der Wärmeaustausch mit den Wänden wesentlich durch Strömungen erfolgen muß, so war dieses Hindernis vorauszusehen; es war aber nicht so stark erwartet worden. Besserung ließe sich wohl schaffen entweder mittels Verringern der Wärmeabgabe nach außen durch Umgeben der erhitzten Strecke mit einem Vakuum, oder vielleicht dadurch, daß man auf die elektrische Heizung verzichtend, also mit schwachem Strom arbeitend, den Temperatursprung durch Bäder von Dampf und Eis bewirkte. Solche Anordnungen wurden allerdings hergestellt[1]), dann aber nicht in Gebrauch genommen, da man

1) Die Glaswerkstätte von Kobe in Marburg leistete bei der Anfertigung der Glasapparate vortreffliche Dienste.

ı bei den früheren Versuchen auf die Vermutung ge-
nen war, daß der etwaige Temperaturkoeffizient des elektro-
ischen Äquivalentes erheblich unter dem erwarteten Werte
, so daß auch nach der Verbesserung seine Größe sich
solchen Mitteln nicht hätte bestimmen lassen. Es war
ıach vorerst zu suchen, *ob* überhaupt eine Reaktion ein-
zu diesem Zweck wurden die Strömungen durch Gela-
ren der Lösung ausgeschlossen.

Bleibt jede Reaktion aus — wie die Erfahrung später
) —, so ist gegen die Einführung von Gelatinierungs-
ln kaum etwas einzuwenden. Denn wenn solche vielleicht
enaue quantitative Deutung einer Reaktion erschwert haben
en, so enthalten sie bei bloß negativen Resultaten keine
htliche Fehlerquelle. Die Gelatinierungsmittel geben, ge-
gt, schließlich an Wasser so wenige leitende Teile ab, daß
den starken Salzlösungen der Versuche gegenüber nicht
etracht kommen. Daß die nach dem Gelatinieren in der
ng ruhig liegenden, nicht leitenden festen Teile den Ionen-
port nicht wesentlich ändern, kann man aus der von
ge zuerst und seitdem vielfach gebrauchten direkten Me-
e der Messung von Überführgeschwindigkeiten schließen,
auch in versteiften Lösungen nahe richtige Resultate ge-
rt hat.

3. Theorie des Vorganges.

Ein Elektrolyt bestehe aus zwei aneinanderstoßenden Ge-
n von den Temperaturen θ und θ', durch deren Trennungs-
ht ein Strom J von θ' zu θ fließe. Das elektrochemische
valent — definiert als die Summe der vom Strome 1 in
Zeiteinheit durch einen Querschnitt geführten Gramm-
valente — habe beiderseitig die Werte $\mathfrak{E}'$ und $\mathfrak{E}$; für das
führverhältnis des Anions gelte, nach Hittorfs Bezeich-
, der Wert $\mathfrak{n}'$ bzw. $\mathfrak{n}$, also für das Kation $1-\mathfrak{n}'$ bzw. $1-\mathfrak{n}$.

Hiernach treten in der Zeit t an die Trennungsschicht
n die Anzahl Äquivalente

	des Anions	des Kations
em Gebiete θ'	$-Jt\mathfrak{E}'\mathfrak{n}'$	$+Jt\mathfrak{E}'(1-\mathfrak{n}')$,
em Gebiete θ	$+Jt\mathfrak{E}\mathfrak{n}$	$-Jt\mathfrak{E}(1-\mathfrak{n})$,
men also	$Jt[\mathfrak{E}\mathfrak{n}-\mathfrak{E}'\mathfrak{n}']$	$Jt[(\mathfrak{E}\mathfrak{n}-\mathfrak{E}'\mathfrak{n}')+(\mathfrak{E}'-\mathfrak{E})]$.

Die Gesamtwirkung besteht demnach aus einer Zunahme um

(1a) $Jt(\mathfrak{E}' - \mathfrak{E})$ Äquivalente des Kations,

und um

(1b) $Jt(\mathfrak{E}\,\mathfrak{n} - \mathfrak{E}'\,\mathfrak{n}')$ Salzäquivalente.

Ist $\mathfrak{E}' < \mathfrak{E}$, so bedeutet Gleichung (1a) eine Zunahme des Anions.

Ungleichheit der beiderseitigen Überführverhältnisse bewirkt also in der Grenzschicht nur eine Änderung des Salzquantums, aber niemals eine Ausscheidung eines einzelnen Ions, was schon bei einer anderen Frage früher betont wurde.[1])

Eine Unsymmetrie des elektrochemischen Äquivalentes hingegen durchbricht nach Gleichung (1a) den sonst im Innern von Lösungen herrschenden Grundsatz, indem sie sich in der Ausscheidung eines Ions äußert, und zwar ist dieser, uns interessierende Teil der Wirkung (ebenso wie die Ausscheidung an einer Elektrode) unabhängig von dem Wanderungsquotienten.

Das Ausbleiben der Reaktion würde beweisen, daß $\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}$ ist.

4. Anpassung der Theorie an die Versuche.

Der Wechsel von $\mathfrak{E}$ findet in Wirklichkeit nicht sprungweise, sondern stetig in einem Übergangsgebiete der Temperatur statt. Man sieht ohne weiteres, daß die Ausdrücke (1) dann die Zunahmen innerhalb einer beliebigen Strecke darstellen, wenn $\mathfrak{E}'$ und $\mathfrak{E}$ usw. an der Ein- und Austrittsstelle des Stromes gelten.

Für die Strecke zwischen den Punkten x und $x + dx$ einer nach der Richtung der elektrolysierten Säule gelegten Abszissenachse x gilt also das folgende, wobei angenommen werde, das Kation trete bei $x + dx$ ein, d. h. *der Strom fließe nach negativem* x; seine Stärke sei J, der Querschnitt q.

I. Wenn das ausgeschiedene Ion nicht mit dem Strom wandert

Infolge der Veränderlichkeit von $\mathfrak{E}$ nach x wird in der Zeit dt innerhalb dx gemäß dem Ausdruck (1a) überschüssig die Menge $Jdt(\partial\,\mathfrak{E}/\partial\,x)\,dx$, und zwar Kation, wenn der Ausdruck positiv ist, und umgekehrt. Division durch das Volum-

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 210. 1885.

element $q\,dx$ gibt die Konzentrationszunahme des Ions, welche mit $d\sigma_{\mathrm{I}}$ bezeichnet werde. Hiernach kommt

$$(\mathrm{I}) \qquad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_{\mathrm{I}} = + \frac{J}{q} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x}.$$

II. Wenn das sich ausscheidende Ion mit dem Wasser einen neuen Elektrolyt bildet.

Dann geht gleichzeitig eine zweite Konzentrationsänderung $(\partial \sigma / \partial t)_{\mathrm{II}}$ durch Ionenwanderung vor sich. Um der Anschaulichkeit willen werde $\partial \mathfrak{E} / \partial x$ positiv angenommen, so daß tatsächlich Kation überschüssig wird; als Beispiel mag eine Lösung von $NaNO_3$ gedacht werden, in welcher also als Produkt der Abscheidung NaOH auftritt.

Es wandern jetzt in der Lösung: Na nach abnehmendem, NO_3 sowie OH nach wachsendem x; die Ionenbeweglichkeiten mögen bzw. a, r und s heißen. Die Konzentrationen seien η für $NaNO_3$ und σ für NaOH. Dann gilt für die durch Wanderung entstehende Konzentrationsänderung von σ, wenn $\varkappa$ das Leitvermögen der Lösung bezeichnet[1]):

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_{\mathrm{II}} = - \frac{J}{q} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{s\,\sigma}{\varkappa}\right).$$

Wir vernachlässigen den als relativ sehr klein vorausgesetzten Teil des Leitvermögens $\varkappa$, welcher von dem gebildeten NaOH herrührt. Dann würde, wenn wir die Konzentration η, so wie l. c. geschehen ist, nach *elektro*chemischen Äquivalenten zählen würden, $\varkappa = (a + r)\,\eta$ sein; vgl. l. c. p. 218, Gleichung (5). Da wir aber hier, wo die *Veränderlichkeit* des elektrochemischen Äquivalentes $\mathfrak{E}$ zur Untersuchung steht, η nach gewöhnlichen *Massen*äquivalenten zählen mußten, so wird

$$\varkappa = (a + r) \frac{\eta}{\mathfrak{E}}$$

und man erhält also:

$$(\mathrm{II}) \qquad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_{\mathrm{II}} = - \frac{J}{q} \frac{\partial}{\partial x} \left(\mathfrak{E} \frac{s}{a + r} \frac{\sigma}{\eta}\right).$$

---

1) Vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 62. p. 224 (Gl. 20). 1897. Der daselbst gebrauchten Strom*dichte* i entspricht hier J/q; die Umkehrung des Vorzeichens rührt davon her, daß wir die Stromrichtung nach *fallendem* x eingeführt haben.

Die Gesamtänderung von σ stellt sich demnach durch Addition der Ausdrücke (I) und (II) dar in der Differentialgleichung

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{J}{q} \frac{\partial}{\partial x} \left(\mathfrak{E} - \mathfrak{E} \frac{s}{a+r} \frac{\sigma}{\eta} \right). \tag{2}$$

$\mathfrak{E}$ ist bei uns eine durch die Temperaturen längs der x-Achse bestimmte Funktion. Wir wollen diese Temperaturen zeitlich konstant halten, dann wird $\mathfrak{E}$ also eine reine Funktion von x.

Stationärer Zustand. Nach Gleichung (2) ist eine Verteilung von σ, die der Bedingung genügt

$$\mathfrak{E} - \mathfrak{E} \frac{s}{a+r} \frac{\sigma}{\eta} = \text{const.}_x ,$$

zeitlich stationär. Gilt dann an einem Punkte, wo $\sigma = 0$ bleibt, $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0$, so wird const. $= \mathfrak{E}_0$ und es entsteht für den stationären Zustand die einfache, den Querschnitt und die Stromstärke nicht mehr enthaltende Beziehung

$$\sigma = \frac{\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0}{\mathfrak{E}} \frac{a+r}{s} \eta . \tag{3}$$

Integration der Gleichung (2). Wir führen zu diesem Zwecke die folgenden Vereinfachungen ein. In dem Faktor des selbst sehr klein bleibenden σ werden die Änderungen, denen $\mathfrak{E}$ mit dem Orte und η [nach Gleichung (1b), p. 416] mit der Zeit unterliegt, als gegen $\mathfrak{E}$ und η selbst sehr klein vernachlässigt; wir schreiben in diesem Faktor $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0$. Ferner behandeln wir den Quotienten der Beweglichkeiten $(a+r)/s$, der ja im allgemeinen von der Temperatur abhängt, einstweilen als konstant, so daß der ganze Faktor von σ als Konstante erscheint. Bezeichnen wir diesen Faktor

$$\mathfrak{E}_0 \frac{s}{a+r} \frac{1}{\eta} = P, \tag{4}$$

so wird nun die Differentialgleichung (2) dargestellt durch

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{J}{q} \frac{\partial}{\partial x} (\mathfrak{E} - P \sigma). \tag{5}$$

Das Integral dieser Gleichung wird nach Jacobi erhalten[1])

$$\sigma - \frac{1}{P} \mathfrak{E} = F\left(x - P \frac{J t}{q}\right), \tag{6}$$

1) Vgl. z. B. H. Weber, Partielle Differentialgleichungen I. p. 149.

wo σ und $\mathfrak{E}$ für den Punkt x gelten. Die Form der willkürlichen Funktion F bestimmt sich aus dem Anfangszustande folgendermaßen. Bei Beginn des Versuches, $t = 0$, ist $\sigma = 0$. Also wird $F(x) = -(1/P)\mathfrak{E}_{(x)}$, wo der Index ausdrücken soll, daß $\mathfrak{E}$ sich auf den Punkt x bezieht. Folglich ist

$$F\left(x - P\frac{Jt}{q}\right) = -\frac{1}{P}\mathfrak{E}_{\left(x - P\frac{Jt}{q}\right)},$$

also

$$\sigma = \frac{1}{P}\left[\mathfrak{E}_{(x)} - \mathfrak{E}_{\left(x - P\frac{Jt}{q}\right)}\right]. \tag{7}$$

Diese Form des Integrals deutet sich in folgender einfacher Weise. Die nach der Stromdauer t entstandene Dichtigkeit σ des Ions, welches durch eine örtliche Verschiedenheit des elektrochemischen Äquivalentes $\mathfrak{E}$ ausgeschieden und seitdem mit dem Strome gewandert ist, wird für einen beliebigen Ort x dadurch gefunden, daß man *die Differenz zwischen* $\mathfrak{E}$ *an diesem und an dem um* $P(Jt/q)$ *zurückliegenden Orte durch* P *dividiert*. Die Konstante P ist $= \mathfrak{E}_0 \frac{s}{a+r}\frac{1}{\eta}$, wo $\mathfrak{E}_0$ das gewöhnliche elektrochemische Äquivalent, η die Konzentration der Versuchslösung, a und r bzw. s die elektrolytischen Beweglichkeiten der Ionen dieser Lösung bzw. des aus dem Lösungsmittel entnommenen neuen Ions bedeuten.

Ist der Strom nicht konstant, so ersetzt man Jt durch $\int J dt$.

Die Ableitung wurde an einen bestimmten Vorgang (das Freiwerden von Alkali) angeschlossen; man übersieht jedoch, daß sie, auf einen Fall angewendet, wo umgekehrt ein überschüssig werdendes Säureradikal mit dem Wasser eine Säure bildet, zum gleichen Endresultat führt. Im früheren Falle bedeutet s die Beweglichkeit von OH, im letzteren die von H.

Den quantitativen Folgerungen aus unseren Versuchen ist diese Form des Resultates besonders günstig, denn aus ihr können wir, ohne daß über die *absolute* Größe der Veränderlichkeit von $\mathfrak{E}$ etwas bekannt zu sein braucht, sofort die *relative* Verteilung der Konzentration unserer hypothetischen Neubildung ableiten und vor allem berechnen, wann an einem Punkte die Konzentration der neuen Ionen den *stationären Zustand* erreicht hat. Diese Frage beantwortet sich aus Gleichung (7) und der daraus abgeleiteten Regel offenbar dahin, daß jener Punkt von dem nächsten Punkte, dessen beharr-

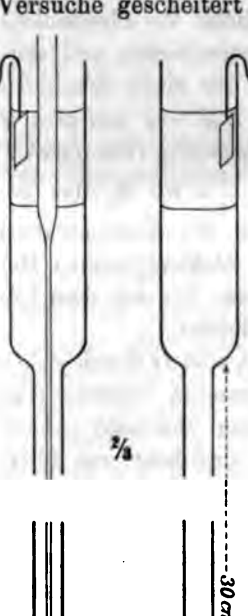
licher Zustand bekannt ist, nicht weiter entfernt sein darf als um die Strecke

$$L = \mathfrak{E}_0 \frac{s}{a+r} \frac{1}{\eta'} \frac{Jt}{q}. \tag{8}$$

Es wird sich zeigen, daß diese Strecke bei allen Versuchen das ganze interessierende Gebiet umfaßte, daß also auf die Beurteilung des Versuches die einfache, für den stationären Zustand geltende Gleichung (3) Anwendung findet.

5. Anordnung der Elektrolyse.

Die Gefäße. Ohne die neueren Jenaer Gläser würden die Versuche gescheitert sein, denn die anfangs gebrauchte Glassorte, so wie sie zu chemischen Zwecken zu dienen pflegt, erwies sich den Erwärmungen gegenüber nicht dauerhaft genug, indem sie die Indikatorfarbe beeinflußte. Vorzüglich aber bewährte sich das Borosilikatglas Nr. 59 von Schott und Genossen, nachdem es zuvor längere Zeit mit heißem Wasser behandelt worden war und hierdurch die Eigenschaft verloren hatte, Lackmuswasser bei langdauerndem Erwärmen, wohl durch Abgabe von Borsäure, ein wenig zu röten.



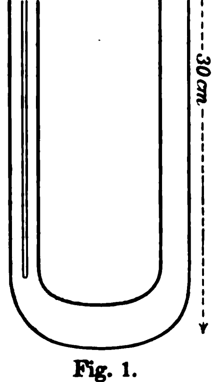


Fig. 1.

An zwei 15 mm weite Becher schließt sich ein dünnwandiges U-Rohr an, jeder Schenkel 30 cm lang, 5 mm weit, also von nahe 0,2 qcm Querschnitt, der Bügel erweitert. Vor dem Füllen wird das Ganze in ein siedendes Wasserbad eingesenkt, dann das Gemisch aus Salzlösung, Arrowroot und Farbindikator rasch eingegossen. Es erstarrt in den Schenkeln binnen $^1/_4$ Min., ehe eine beträchtliche Menge der Stärkekörner abgesunken ist.

Die Masse soll an die Glaswände fest anschließen, um späteres Hinunter-

iechen von Elektrodenprodukten zu vermeiden. Am besten lt man zuerst nur die Schenkel und, nach dem Erstarren ser Füllung, die Gefäße bis etwa zu halber Höhe.

Die koagulierte Masse ist in den Schenkeln klar durchsichtig, Bügel durch den Überschuß von Stärke vielleicht etwas trüb. e Lösung war vor dem Einbringen der Stärke ausgekocht d rasch gekühlt und schied beim Erhitzen und Erstarren r feine Luftbläschen ab, aus deren konstanter Lage während s Versuches ersehen werden konnte, daß sich nichts verschob.

In den Bechern bleibt Platz für Platinelektroden und aufgossene, während des Versuches zuweilen erneuerte Lösung, man, um das Einwandern von nicht neutralen Elektrodenodukten in die Schenkel zu verhindern oder wenigstens zu rzögern, zweckmäßig an der Kathode ansäuert, an der Anode kalisch macht. Auf dieses Mittel verfiel man erst später, daß einige Versuche wegen des Heranwanderns der Elekdenprodukte (die mit scharfer Grenze vorrücken) abgebrochen rden mußten.

In dem einen Schenkel ist eine, außen etwa $^5/_4$ mm weite, ten geschlossene, ebenfalls aus Glas Nr. 59 gezogene und r dem Gebrauch längere Zeit mit heißem Wasser behandelte pillare festgegossen, in welche das verschiebbare Thermoment eingeführt wird.

Temperatur. Die Heizung bewirkt der elektrolysierende rom. Die unterste Strecke der Säule, zusammen etwa 15 cm, acht in ein Eisbad. Die Lötstelle des aus feinem besponnenen ipfer- und aus Neusilberdraht zusammengesetzten Thermomentes wurde, wenn die Temperatur stationär geworden ır, unter gleichmäßigem Rühren des Eisbades und Konstantlten des Stromes auf gemessene Höhen eingestellt und die ısschläge eines auf geeignete Empfindlichkeit regulierten iegelgalvanometers abgelesen. Geeicht war im gleichen romkreise mittels Temperaturbäder.

Die beobachteten Temperaturkurven siehe bei den einzelnen obachtungsreihen. In den dünnwandigsten Röhren war das mperaturgefälle am steilsten; es zeigte Maxima zwischen und 45°/cm, die nicht weit von der Oberfläche des Eisdes liegen, und fiel von da ziemlich symmetrisch ab.

Der in einem Schenkel gemessene Temperaturgang wird

auch für den anderen als gültig angenommen. Der Unterschied des Gefälles ist jedenfalls klein, denn wenn die Kapillare einerseits den Stromquerschnitt etwas verkleinert, so verringert sie andererseits durch die Wärmeleitung in ihren Wandungen das Temperaturgefälle.

Der Strom. Für die nötige Erwärmung eignete sich durchschnittlich eine Stromstärke von etwa 0,01 C.G.S., welche der Marburger städtischen Leitung entnommen, durch Glühlampen und einen Ruhstratschen Schieberwiderstand geregelt und an einem Siemens & Halskeschen Westonzeiger gemessen wurde. Die Stromdauer betrug 1 bis $2^1/_2$ Stunden.

Die Elektrolyte. Um, trotz der Wanderung von den Elektroden her, die Stromwirkung lange fortsetzen zu können, mußte man beträchtlich konzentrierte Lösungen, also leicht lösliche Salze anwenden. Aus verschiedenen Ursachen, besonders wegen unerwarteter störender Wirkungen der Salze auf die Gelatinierungsmittel, wird die Auswahl weiter beschränkt.

Zur Anwendung kamen, außer Chlorkalium und Chlornatrium bei den Vorversuchen, Jod- und Bromkalium, chlorsaures und hauptsächlich salpetersaures Natrium, sämtlich von Kahlbaum.

6. Die Gelatinierungsmittel.

Unerwartete Beschränkungen, die in der Literatur kaum behandelt worden zu sein scheinen, legte das Zusammenwirken der Gelatinierungsmittel mit den Salzen auf.

Leimarten. Diese würden die Bequemlichkeit bieten, daß Verflüssigen und Erstarren sich wiederholen lassen. Gelatine oder Hausenblase sind freilich wegen ihres niedrigen Verflüssigungspunktes (um 35°) für uns von vornherein wenig geeignet; Agar-Agar dagegen hat im Wasser eine angemessene Verflüssigungstemperatur (über 90°). In Salzlösung geht jedoch die Erstarrungstemperatur der Leimarten, zugleich unbestimmter werdend[1]), herunter, und in den für uns gebotenen starken Konzentrationen erhält man selbst in niederer Temperatur nur schleimige Massen (z. B. 25 Proz. KJ mit Agar-Agar).

1) Arrhenius fand eine Salzlösung (nicht angegebener Konzentration) mit Gelatine bei 23,5° erstarrt, bei 25° sirupartig, bei 30° ziemlich leicht flüssig (Öfversigt Svenska Akad. 1885. p. 124). — $NaNO_3$-Lösung 40 proz. mit Gelatine fanden wir sogar noch bei 0° flüssig.

Stärkearten. Das Stärkekorn läßt sich, einmal gequollen, nicht in den alten Zustand zurückführen, wodurch die Handhabung erschwert wird, denn das vorbereitete Gemisch von Stärke und Lösung muß, in das Versuchsrohr eingegossen, nun sehr rasch, ehe die Körner sich absetzen, bis zum Erstarren erhitzt werden. In den schließlich gebrauchten dünnwandigen Röhren kleinen Kalibers gelang dies aber.

Man versuchte die Handelssorten: Kartoffelstärke, Mondamin, Arrowroot. Auch auf diese alle wirken die gelösten Salze in unbequemer Weise. Natrium- und Lithiumsulfat schienen in starker Lösung das Erstarren zu erschweren und beim Erhitzen nicht klar zu werden. Jodkaliumlösung 40 proz. veranlaßt eingebrachte Stärke schon bei Zimmertemperatur zum Quellen; um einen in feuchte Stärke eingeführten Kristall bildet sich eine glasige Schicht. In 27 proz. Lösung hielt Arrowrootstärke sich lange Zeit ungeändert.[1] Silbernitrat 40 proz. veranlaßte sofort, 33 proz. nach einigen Minuten das Quellen; 25 proz. in gewöhnlicher Temperatur nicht. Kartoffelstärke und Mondamin scheinen noch empfindlicher zu sein.

Wir gebrauchten die Arrowrootstärke. Diese wurde mit Alkohol, dann mehrfach mit Wasser gewaschen, im hohen Vakuum des Rezipienten einer Wasserluftpumpe neben Ätzkali getrocknet und gut verschlossen aufbewahrt um die etwaige Absorption von Kohlensäure zu verhindern, welche vielleicht die Farbreaktionen unempfindlicher gemacht haben würde.

Meist wurde 1 g Arrowroot auf 4 ccm Lösung genommen.

7. Die Indikatoren.

Lackmuslösung nach Kubel-Tiemann, von Kahlbaum; meist 1 ccm auf 10 ccm der mit Stärke vermischten Lösung. Die Mischung bedurfte, obwohl die Salzlösung ohne Arrowroot nicht sauer reagierte, stets einer (sehr) kleinen Menge Alkali, um auf das empfindlichste Violett eingestellt zu werden (vgl. folg. S.). Arrowroot scheint also, trotz der Reinigung und dem möglichsten Fernhalten von Kohlensäure eine Spur sauer

1) Diese Erscheinungen sind wohl an sich eines genaueren Studiums wert. *Anm. bei der Korr.* Eine Bemerkung von Hrn. Dumanski (Zeitschr. f. phys. Chem. 60. p. 555. 1907) bezieht sich vielleicht auf solche Vorgänge.

zu reagieren.[1]) Die Reaktion erreichte erst nach mehreren Sekunden ihr Gleichgewicht. Die koagulierten Massen behielten ihre Farbe längere Zeit merklich ungeändert.

War man der empfindlichen Farbe nahe gekommen, so füllte man sorgfältig gereinigte und länger ausgekochte Proberöhrchen aus demselben Glas (Jena, Nr. 59) und vom gleichen Durchmesser wie das Versuchsrohr mit Mischungen von einer gemessenen Staffel zugesetzten Alkalis, verschloß mit einem *gereinigten* Kork und erhitzte sofort bis zum Erstarren. Diese Proberöhrchen wurden numeriert aufbewahrt und dienten nachher zum Vergleich mit dem elektrolysierten Versuchsrohr.

Der Alkalizusatz ($^1/_{50}$ norm. NaOH) geschah aus Tropfgläschen mit ebenem Rande, dessen Tropfengröße bestimmt worden war.

Beispiele: I. 40 proz. $NaNO_3$-Lösung mit $^1/_4$ Arrowroot und dann mit $^1/_{10}$ Lackmuslösung. Färbung Rosa. Zu 30 ccm wurden folgeweise je vier Tropfen, d. i. 0,40 ccm 0,02 norm. NaOH-Lösung zugesetzt, d. h. je $0{,}40 \times 0{,}02 \cdot \frac{1}{1000} = 0{,}000008$ g-Äqu. NaOH, also $0{,}000008 / 30 = 0{,}27 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu. Alkali auf 1 ccm.

Nr. 0	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
Rosa	Violettrosa	Violett	Blauviolett	Fastblau	Blau

In der empfindlichsten Gegend (um Nr. 3, d. h. nach Zusatz von $0{,}8 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu. NaOH auf 1 ccm Lösung) konnte die Hälfte des obigen Farbenwechsels sicher erkannt werden. Sicher erkennbar sind also $0{,}14 \cdot 10^{-6} = \frac{1}{7 \cdot 10^6}$ g-Äqu. Alkali im Kubikcentimeter.

II. $NaClO_3$ 40 proz. (Vgl. § 10.) Zum Einstellen auf die empfindliche Farbe mußte zu 1 ccm der Lösung zugesetzt werden $0{,}3 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu. NaOH. Je 0,3 ccm HNO_3 0,019 n. auf 38 ccm der Mischung, d. h. $0{,}15 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu. auf 1 ccm gab eben erkennbare Unterschiede. Als sicher erkennbar wurde angenommen $0{,}2 \cdot 10^{-6}$.

III. KBr 30 proz. Mit $0{,}8 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu. NaOH/ccm auf empfindliche Farbe eingestellt. Dann gaben 0,30 ccm 0,02 n. Alkali zu 52 ccm Lösung, d. h. $0{,}115 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu. Alkali/ccm

1) Käufliches Arrowroot verlangte bis zur Neutralität etwa 10 mal soviel Alkali.

Lösung einen Unterschied, dessen Hälfte der Wahrnehmung nicht entgehen konnte. Als sicher nachweisbar hiernach angenommen $0{,}06 \cdot 10^{-6}$.

In den aufbewahrten Proberöhrchen waren nach 18 Tagen die Unterschiede noch merklich.

IV. KJ 26 proz. mit $^1/_4$ Arrowroot. a) ein wenig gelblich. 10 ccm gaben mit 0,4 ccm einer Jodlösung von 0,0001 g/ccm, also bei $0{,}00004/(10 \cdot 127) = 0{,}032 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu. Jod/ccm einen merklichen, mit dem doppelten einen sehr deutlichen Unterschied.

b) 12 ccm einer fast weißen Mischung färbten sich durch 0,14 ccm einer Lösung von 0,0002 g Jod/ccm, also $\frac{0{,}000028}{127 \cdot 12} = 0{,}018 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu. Jod/ccm, unverkennbar, durch das Doppelte sehr deutlich, durch das Dreifache zu hell Orange. Man darf also unter günstigen Umständen $0{,}02 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu. Jod/ccm als erkennbar bezeichnen, jedoch mit Rücksicht auf die Änderungen, denen die mit Amylum versetzte Jodkaliumlösung mit der Zeit in unkontrollierbarer Weise unterliegt, einen Sicherheitskoeffizienten zufügen.

8. Die Versuche mit Natriumnitrat, Natriumchlorat und Bromkalium. Allgemeines.

Die Beurteilung der Resultate wird sich auf den eingetretenen stationären Zustand stützen (Gleichung (3), p. 418); vorausgehen muß also die Untersuchung, bis zu welcher Strecke L dieser Zustand sich ausgedehnt hatte. Hierfür gilt die Gleichung (8), p. 420

$$L = \mathfrak{E}_0 \frac{s}{a + r} \frac{1}{\eta} \frac{J t}{q}.$$

Nun ist der bisher als konstant betrachtete Beweglichkeitsquotient $s/(a + r)$, in welchem s, für H oder OH geltend, einen kleineren Temperaturkoeffizienten hat als die Beweglichkeiten a und r der Salzionen, in Wirklichkeit veränderlich, er nimmt mit wachsender Temperatur ab. Wir werden hier seinen kleinsten, also den für die höchste Temperatur geltenden Wert einführen, um sicher zu sein, daß die wirklich erreichte Strecke L des stationären Zustandes nicht kleiner ist als die berechnete.

Wie sich zeigen wird, wurden alle Versuche so lange (d. h. bis zu einer solchen Größe von Jt) fortgesetzt, daß der Zustand mindestens auf der ganzen Strecke veränderlicher Temperatur stationär geworden war. Dieser Zustand selbst ist dann aus der Gleichung (3), p. 418 zu beurteilen. Wird darin der Temperaturkoeffizient $\mathfrak{e}$ des elektrochemischen Äquivalentes $\mathfrak{E}$ eingesetzt

$$\mathfrak{e} = \frac{1}{\mathfrak{E}} \frac{\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0}{\theta - \theta_0},$$

so heißt die Gleichung

$$(9) \qquad \sigma = \mathfrak{e}(\theta - \theta_0) \frac{a + r}{s} \eta.$$

θ ist die Temperatur des veränderlichen, θ_0 die konstante Temperatur des Nachbargebietes, wo der ursprüngliche Zustand der Lösung ($\sigma = 0$) erhalten blieb. Die Konzentration σ wird also an jedem Punkte durch dessen Temperatur θ bestimmt und ist, abgesehen von den kleinen Änderungen in $(a + r)/s$, der Temperaturdifferenz $\theta - \theta_0$ proportional.

Bei unserer Anordnung bestehen *zwei* veränderliche Strecken; in der einen fließt der Strom nach wachsender, in der anderen nach absteigender Temperatur. Zwischen beiden liegt die gekühlte untere Strecke des U-Rohres. Je nachdem $\mathfrak{e}$ positiv oder negativ ist, sind folgende Zustände zu erwarten.

Wir denken uns das U-Rohr gerade gebogen. $A_1 A_2$ und $K_1 K_2$ seien (Fig. 2, p. 427) die Übergangsstrecken der Temperatur von dem mittleren kalten zu den äußeren warmen Gebieten. Als Beispiel sei $NaNO_3$ angenommen.

1. *$d\mathfrak{E}/d\theta$ sei positiv.* Die Ionen der Lösung wandern in den heißen Strecken schneller als in der kalten; dem veränderlichen Gebiete $K_1 K_2$ auf der Kathodenseite wird weniger Na und mehr NO_3 zugeführt als entzogen; das Gebiet wird sauer, es bilden sich H-Ionen, die dann mit zur Kathode wandern. Für das Gebiet $A_1 A_2$ gilt das Umgekehrte, es bekommt OH-Ionen, die nach dem Entstehen zur Anode wandern.

Am Schluß eines Versuches würde die Ionenverteilung von H und OH, als Ordinate aufgetragen, ungefähr die der Fig. 2 sein, wo θ die Temperaturkurve darstellt, in welcher θ_0 in die Abszissenachse gelegt ist. Der stationäre Zustand erstreckt sich links von K_1 bis K, rechts von A_1 bis A. Inner-

halb dieser Strecke ist die Konzentration an jedem Punkte dem Unterschiede $\theta - \theta_0$ proportional, auf der Seite von H, wegen dessen größerer Beweglichkeit, niedriger als auf der OH-Seite, dafür aber weiter vorgeschoben, so daß die Gesamt-

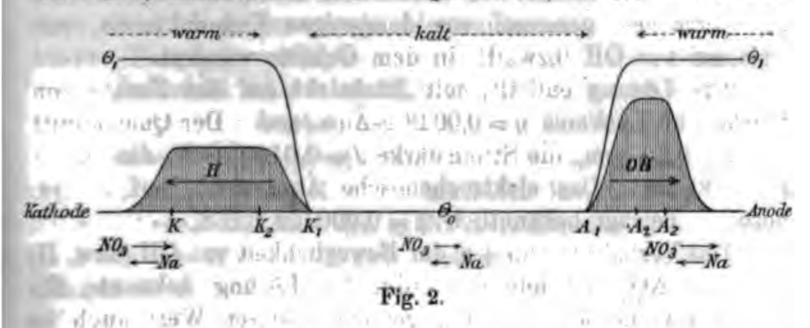


Fig. 2.

mengen zusammen H_2O geben. Die vorrückenden abfallenden Äste der Kurven sind nach der Regel p. 419 gezeichnet.

2. $d\mathfrak{E}/d\theta$ *sei negativ.* Jetzt wird das linke veränderliche Gebiet $K_1 K_2$ mit Na angereichert und das dadurch entstehende OH wandert nach der Anode; rechts entsteht innerhalb der Strecke $A_1 A_2$ HNO_3, dessen H nach der Kathode wandert. Das nach dem Versuch entstandene Bild ist das folgende. Die Strecken $K_2 K$ und $A_2 A$ enthalten jetzt die

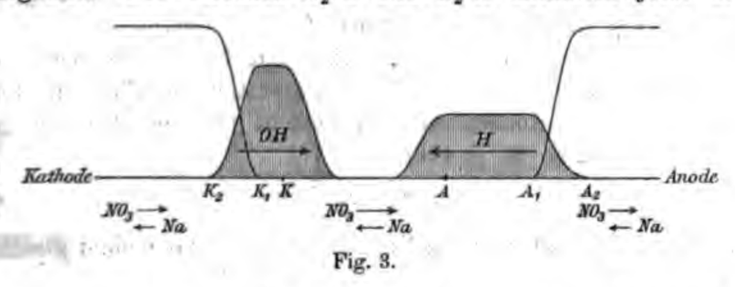


Fig. 3.

stationären Zustände. Falls H und OH so weit vorrücken, daß sie sich treffen, so würden sie Wasser bilden. Als θ_0 ist jetzt die obere Temperatur anzusehen.

Für $NaClO_3$ gilt wesentlich dasselbe. Bei KBr wäre K für Na einzusetzen; das Verhalten von Br (vgl. p. 414) bleibt dahingestellt. KJ vgl. in § 12.

9. Versuch mit Natriumnitrat.

Lösung von 40 proz. $NaNO_3$ mit $^1/_4$ Arrowroot und $^1/_{10}$ Lackmuslösung. Wir berechnen zuerst nach Gleichung (8) p. 420 die Strecke L des stationären Zustandes am Schluß des Versuches, gemessen von demjenigen Endpunkte an, von welchem aus OH (bzw. H) in dem Gebiete wandert.

Die Lösung enthält, mit Rücksicht auf den Zusatz von Stärke und Lackmus $\eta = 0{,}0048$ g-Äqu./ccm. Der Querschnitt war $q = 0{,}20$ qcm, die Stromstärke $J = 0{,}010$ C.G.S., die Dauer $t = 5000$ Sek. Das elektrochemische Äquivalent, auf g-Äqu. bezogen, beträgt bekanntlich $\mathfrak{E} = 0{,}000104$ C.G.S.

Das Verhältnis $s/(a+r)$ der Beweglichkeit von OH (bzw. H) zu ($Na + NO_3$) ist nur in verdünnter Lösung bekannt; für unsere Zwecke wird es aber genügen, diesen Wert auch in den konzentrierten Lösungen zu benutzen. Gemäß der Bemerkung p. 425 bilden wir den Quotienten für die der *oberen* Grenze nahekommende Temperatur 66°, und berechnen ihn für OH zu 1,4, für H zu 2,2. Die Grundlagen der Rechnung vgl. unten.[1])

Aus $L = \mathfrak{E}_0 \dfrac{s}{a+r} \dfrac{1}{\eta} \dfrac{J\,t}{q}$ findet man dann L auf der OH-Seite $= 7^1/_2$ und auf der H-Seite $= 12$ cm. Auf dem etwa 6 cm langen Übergangsgebiete der Temperatur (vgl. Fig. 4, p. 429) war mithin der stationäre Zustand überall erreicht.

Zwischen dem Temperaturkoeffizienten $\mathfrak{e}$ des elektrochemischen Äquivalentes und der im stationären Zustand ihm entsprechenden Konzentration σ besteht nun der Zusammenhang (Gleichung (9), p. 426)

$$\sigma = \mathfrak{e}\,(\theta - \theta_0)\,\frac{a+r}{s}\,\eta\,,$$

wo θ für den betreffenden Punkt und θ_0 für das Gebiet gleich-

1) Die Beweglichkeit eines Ions bei t gleich

$$l_{18}\,[1 + \alpha\,(t - 18) + \beta\,(t - 18)^2]$$

gesetzt, gilt (vgl. Sitzungsber. d. Berliner Akad. 1901. p. 1026 u. 1902. p. 572) für unsere Ionen

	H	OH	K	Na	Br	NO_3	ClO_3
l_{18} =	31_5	17_4	65	44	67	62	55
α =	0,015	,018	,022	,024	,021	,020	,021
β =	$-0{,}0_43$	$+{,}0_41$	${,}0_47$	${,}0_512$	${,}0_46$	${,}0_45$	${,}0_45$

näßiger Temperatur gilt, und zwar auf der Seite, von welcher ius das Ion OH oder H wandert. Von welcher Seite dies geschieht, hängt nun davon ab, ob ϵ positiv oder negativ ist vgl. Figg. p. 427), läßt sich also nicht voraussehen; daher weiß nan nicht, ob an den *warmen* oder an den *kalten* Enden unserer beiden Temperaturgefälle die stärksten Reaktionen zu suchen ind. Jedenfalls müssen sie sich in den beiden Schenkeln ungefähr gegenüber liegen und im Kontrast stehen.

Der von der Temperatur beeinflußte Beweglichkeitsquotient $(a + r)/s$ wäre für den Ort der stärksten Reaktion zu bilden; da wir diesen aber aus den genannten Gründen nicht kennen und da die Aufgabe darauf hinauslaufen wird, eine *obere* Grenze für ϵ abzuleiten), so machen wir, um sicher nicht zuviel zu sagen, die Annahme, bei welcher der Quotient am kleinsten ausfällt, und berechnen ihn für die niedrigere (Zimmer-) Temperatur. Es kommt dann $(a + r)/s = 0{,}6$ auf der OH-Seite und $= 0{,}33$ auf der H-Seite.

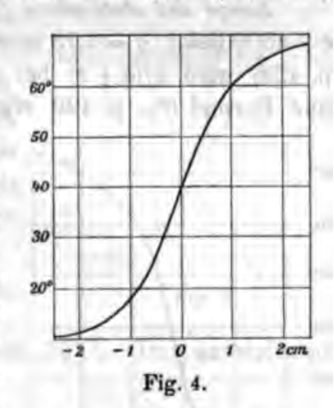


Fig. 4.

Die mit dem Thermoelement beobachtete Temperaturverteilung wird aus der nebenstehenden, ausgeglichenen Beobachtungskurve ersichtlich. Die Abszisse gibt die Lage der Querschnitte auf der Achse des Rohres; der mit Null bezifferte Punkt liegt der Oberfläche des Eisbades nahe. Indem wir nur den etwa 3 cm langen steileren Teil des Gefälles zwischen 65 und 15° in Betracht ziehen, wird $\theta - \theta_0 = 50°$. Da ferner $\eta = 0{,}0048$ ist, so kommt nach Gleichung (9) für die Stellen stärkster Reaktion

$$\sigma_{OH} = \epsilon . 50 . 0{,}6 . 0{,}0048 = \epsilon . 0{,}14;$$

$$\sigma_{H} = \epsilon . 50 . 0{,}33 . 0{,}0048 = \epsilon . 0{,}08.$$

Erkennbar wäre nach p. 424 I gewesen eine Änderung der Neutralität der Lösung um $0{,}14 . 10^{-6}$ g-Äqu./ccm, so daß eine Konzentration σ von dieser Größe sich in der Lackmusfarbe hätte bemerklich machen müssen. Eine Reaktion ließ

sich jedoch nicht erkennen, daher ist aus jeder Seite für sich zu schließen

$$\text{auf der OH-Seite} \quad c \, . \, 0{,}14 < 0{,}14 \, . \, 10^{-6}; \quad c < 1 \, . \, 10^{-6},$$

$$\text{auf der H-Seite} \quad c \, . \, 0{,}08 < 0{,}14 \, . \, 10^{-6}; \quad c < 1{,}8 \, . \, 10^{-6},$$

und noch weitergehend sagt der ausbleibende Kontrast zwischen beiden Schenkeln

$$c \, . \, 0{,}22 < 0{,}14 \, . \, 10^{-6}; \quad c < 0{,}6 \, . \, 10^{-6}.$$

10. Versuch mit Natriumchlorat.

Lösung von $NaClO_3$ 40 proz., mit $^1/_8$ Arrowroot und $^1/_{20}$ Lackmuslösung. Die Konzentration berechnet sich hieraus $\eta = 0{,}0044$ g-Äqu./ccm.

Länge des stationären Zustandes. Es war $J = 0{,}010$ C.G.S.; $t = 4500$ Sek.; $q = 0{,}18$ qcm. Für 80° berechnet (vgl. Anm. p. 428) wird $s/(a+r)$ bei OH gleich 1,3, bei H gleich 2,0, und Formel (8), p. 420 ergibt die Strecke $L = 8$ cm für OH und $= 12$ cm für H; mehr als genügend.

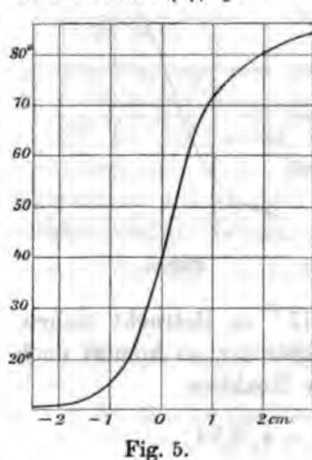


Fig. 5.

Die *Temperaturverteilung* ist steiler als im vorigen Falle, weil das Leitvermögen und der Querschnitt kleiner ist und weil das dünnwandigere Versuchsrohr dem Eisbade stärker zu kühlen gestattete. In Rechnung gesetzt werde wieder nur der, 3 cm lange, steilere Teil des Gefälles zwischen 15 und 80°, also $\theta - \theta_0 = 65°$. Bei Zimmertemperatur ist $(a+r)/s = 0{,}55$ für OH und $= 0{,}3$ für H.

Endlich berechnen sich, wie in § 9, die größten Konzentrationen

$$\sigma_{OH} = c \, . \, 65 \, . \, 0{,}55 \, . \, 0{,}0044 = c \, . \, 0{,}16,$$

$$\sigma_{H} = c \, . \, 65 \, . \, 0{,}3 \; . \, 0{,}0044 = c \, . \, 0{,}09.$$

Farbreaktionen wurden nicht beobachtet; erkennbar aber wäre (p. 424 II) gewesen $0,2 \cdot 10^{-6}$, mithin ist zu schließen

auf der OH-Seite $\varepsilon \cdot 0,16 < 0,2 \cdot 10^{-6}$; $\varepsilon < 1,3 \cdot 10^{-6}$,

auf der H-Seite $\varepsilon \cdot 0,09 < 0,2 \cdot 10^{-6}$; $\varepsilon < 2,2 \cdot 10^{-6}$,

endlich aus dem fehlenden Kontrast zwischen beiden Schenkeln

$$\varepsilon \cdot 0,25 < 0,2 \cdot 10^{-6}; \quad \varepsilon < 0,8 \cdot 10^{-6}.$$

11. Versuch mit Bromkalium.

Lösung von KBr 30 proz. mit $^1/_4$ Arrowroot und $^1/_{10}$ Lackmuslösung. Hieraus $\eta = 0,0025$. Ferner $J = 0,0103$ C.G.S.; $t = 8700$ Sek.; $q = 0,18$ qcm. Die stationär gewordenen Strecken berechnen sich auf mehr als 20 cm, der Versuch hätte also viel früher abgebrochen werden dürfen.

Die Temperaturdifferenz $\theta - \theta_0$ werde wieder nur aus dem etwa 3 cm langen Mittelgebiet als $72 - 16 = 56^0$ entnommen. $(a + r)/s$ wird $= 0,75$. Demnach ist zu setzen

$$\sigma_{OH} = \varepsilon \cdot 56 \cdot 0,75 \cdot 0,0025 = \varepsilon \cdot 0,105.$$

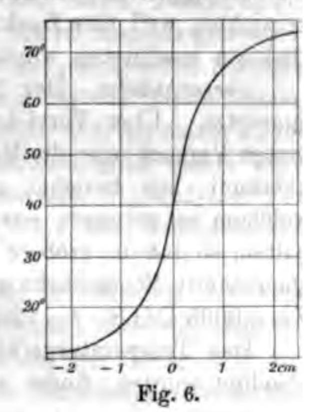


Fig. 6.

Erkennbar wäre gewesen $\sigma = 0,06 \cdot 10^{-6}$. Die ausbleibende Reaktion ergibt daher

$$\varepsilon \cdot 0,105 < 0,06 \cdot 10^{-6}; \quad \varepsilon < 0,6 \cdot 10^{-6}.$$

Die Beurteilung der Gegenseite mit der eventuellen Bromreaktion bleibt unsicher; vgl. p. 414. Bei jeder Annahme indessen ist ein Kontrast gegen eine Bläuung der Alkaliseite zu erwarten, und man wird deswegen nicht zuviel behaupten, wenn man aus dessen Ausbleiben auf $\varepsilon < 0,4 \cdot 10^{-6}$ schließt.

12. Jodkalium, allgemeines. Versuchsdaten.

Freiwerdendes Jod bildet mit dem Stärkekleister Jodamylum und nimmt an der Elektrolyse nicht weiter teil. Also

findet hier der Ausdruck (I), p. 417 Anwendung, nämlich für einen Punkt x:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{J}{q}\frac{d\mathfrak{E}}{dx} \quad \text{oder} \quad = \frac{J}{q}\,\mathfrak{c}\,\mathfrak{E}_0\frac{d\theta}{dx}.$$

Somit wird

$$\sigma = \mathfrak{c}\,\mathfrak{E}_0\frac{d\theta}{dx}\frac{1}{q}\int J\,dt,$$

oder bei konstantem J:

$$\sigma = \mathfrak{c}\,\mathfrak{E}_0\frac{d\theta}{dx}\frac{Jt}{q}. \tag{10}$$

Die Konzentration des abgeschiedenen Jods wächst also gleichmäßig mit der Zeit und ist an jedem Punkte dem *Temperaturgradienten* daselbst proportional.

Auf gleichzeitiges Suchen nach freiwerdendem Alkali wurde verzichtet, weil eine Lackmusfärbung das Urteil über die Jodreaktion erschweren würde.

Versuchsdaten. Der 26 proz. KJ-Lösung war $^1/_4$ Arrowroot zugesetzt. Über Vorsichtsmaßregeln vgl. folg. S. Bei dem ersten Versuch war die Masse schon von vornherein ein wenig gebräunt; wir beziehen uns auf einen zweiten Versuch, bei welchem es gelungen war, die Masse so gut wie weiß zu erhalten, so daß die größere Reaktionsempfindlichkeit (p. 425) gilt. Querschnitt, Stromstärke und Dauer betrugen hier $q = 0{,}20$ qcm, $J = 0{,}0095$ C.G.S., $t = 7200$ Sek.

Das Temperaturgefälle ist bei dem ersten Versuch beobachtet worden, findet aber, weil die Stromstärke und das Rohr bei dem zweiten dieselben waren, auch auf diesen Anwendung.

Fig. 7.

Beobachtet wurden nun in der Höhe x die Temperaturen θ:

$x =$	−2,8	−1,0	−0,5	±	+0,5	+1,0	+2,2 cm
$\theta =$	10,6	13,6	17,9	31,2	49,2	62,6	74,0°

Durch Rechnung und Zeichnung finden sich hieraus die Gradienten für

−1,0	−,75	−,5	−,25	±	+,25 cm
5,4	10	16	24	33	36,5°/cm
+,5	+,75	+1,0	+1,25	+1,5	+1,75 cm
33	26	19	13,5	9,5	7°/cm

also

$$\left(\frac{d\theta}{dx}\right)_{\max.} = 36{,}5\,°/\text{cm}.$$

Veränderlichkeit des Jodkaliumkleisters. Tageslicht war ausgeschlossen. Um Sauerstoff möglichst fernzuhalten, wurde die Lösung durch Einbringen des Salzes in siedendes Wasser bereitet und noch einige Minuten ausgekocht. Sie wurde nur so weit gekühlt, daß kein sofortiges Quellen der Körner zu befürchten war, dann setzte man die Arrowrootstärke zu, füllte die Masse noch warm in das Versuchsrohr und ließ sie erstarren.

Das Rohr wurde gleich in Gebrauch genommen, denn auch eine so behandelte Masse bräunte sich, *trotz dunklem Aufbewahren*, schon im Verlauf eines Tages erheblich; in längerer Zeit wurde sie ganz dunkel. Höhere Temperatur beschleunigt die Färbung. Nach dem etwa zweistündigen Durchgang des Stromes zeigten sich die im Eisbade gewesenen Teile nur ganz schwach gegilbt, die herausragenden Schenkel deutlich etwas dunkler. Die Vermutung, daß die Dunkelfärbung von der Strom*wärme* herrührt, bestätigte sich an einem stromlosen, im Wasserbade dem Versuchsrohre nahe gleich warm gehaltenen Gegenstück; dieses färbte sich während der Versuchsdauer ungefähr ebenso stark, wie die stromgeheizten Schenkel.

Jener Färbungssprung innerhalb der Strecke des Temperaturgefälles erschwert die Beurteilung, indessen war der Färbungsunterschied oben gegen unten nur klein und man könnte das Suchen nach einer, durch den Strom verursachten einseitigen Färbung auf den Vergleich der beiderseitigen Schenkel stützen.

Nun aber *begann die stärkere Färbung nicht in gleicher Höhe, sondern die Grenze lag im Kathodenschenkel um $^1/_2$ bis $^2/_3$ cm tiefer als im Anodenschenkel.* Daß diese Erscheinung mit einer *zufälligen* Unsymmetrie der beiden Stellen zusammenhinge wird dadurch unwahrscheinlich, daß sie bei mehreren Versuchen auftrat.

13. Jodkalium; obere Grenze des Temperaturkoeffizienten.

Wir fragen zuerst, welche Schlüsse sich aus dem Versuch ziehen lassen, wenn man die Ursache der Unsymmetrie[1]) dahin-

1) Am nächsten liegt die Annahme, im Kathodenschenkel habe sich die höhere Temperatur, welche das stärkere Dunkeln der oberen Teile

gestellt läßt. Es wird sich dann wieder nur um die Aufstellung einer oberen Grenze für den Temperaturkoeffizienten handeln können. Wir wollen auf zwei Wegen vorgehen.

Erstens. Der ganze Unterschied der Färbung oberhalb und unterhalb der Strecke des Temperaturgefälles war kleiner als der Unterschied, welcher einer Konzentrationsvermehrung freien Jods um $0,07 \,.\, 10^{-6}$ g-Äqu./ccm entsprach; vgl. p. 425. Zwischen den konstant gefärbten Strecken im Anoden- und Kathodenschenkel war kein Unterschied wahrnehmbar. Da nun ein Temperaturkoeffizient $\mathfrak{e}$ nach Formel (10) und den Versuchsdaten p. 432 an der Maximalstelle des Temperaturgefälles eine Jodkonzentration σ bewirkt haben würde

$$\sigma = \mathfrak{e} \,.\, \mathfrak{E}_0 \frac{d\,\theta}{d\,x} \frac{J\,t}{q} = \mathfrak{e} \,.\, 0,000104 \,.\, 36,5 \frac{0,0095 \,.\, 7200}{0,20} = \mathfrak{e} \,.\, 1,3,$$

so folgt $\mathfrak{e} \,.\, 1,3 < 0,07 \,.\, 10^{-6}$, also $\mathfrak{e} < 0,06 \,.\, 10^{-6}$.

Zweitens. In zwei einander gegenüberliegenden Querschnitten, welche im Kathodenschenkel 8, im Anodenschenkel 14 mm unter den Grenzen der stärkeren Färbung lagen, also so tief in den fast weiß gebliebenen Teilen, daß ein Farbenkontrast scharf beurteilt werden konnte, betrug der Temperaturgradient im Mittel noch etwa 20°/cm. Hier berechnet sich also die Konzentration σ freien, durch den Strom ausgeschiedenen Jods (vgl. p. 432 und Gl. (10)) auf

$$\sigma = \mathfrak{e} \,.\, 0,000104 \cdot 20 \cdot \frac{0,0095 \,.\, 7200}{0,20} = \mathfrak{e} \,.\, 0,7.$$

Es war aber kein Farbenkontrast wahrnehmbar, der

$0,03 \,.\, 10^{-6}$ g-Äqu. Jod/ccm

bewirkt, ein wenig weiter abwärts erstreckt, als im Anodenschenkel. Daß eine solche Unsymmetrie rein zufällig eingetreten sei, wird nun durch das wiederholte Auftreten im gleichen Sinne zweifelhaft und man kommt so zu der Vermutung, daß sie mit der Richtung des Stromes zusammenhängt. Dann würde also der Strom im Kathodenschenkel, d. h. beim Übergange von kalt zu warm, Wärme abgelagert haben und umgekehrt; in der Sprache der Konvektionstheorie der Thermoelektrizität wäre die vom positiven Strome mitgeführte Wärme auf der kalten Strecke größer als auf der warmen. Unmöglich ist dergleichen nicht. Eine Untersuchung der Hypothese und ihrer Konsequenzen wird als Ergänzung der bisherigen Kenntnisse über thermoelektrische Kräfte und Peltier- oder Thomson-Effekt in Elektrolyten fruchtbar sein können.

reicht hätte. Hieraus ist auf eine noch kleinere obere Grenze s Temperaturkoeffizienten zu schließen, nämlich:

$$\varepsilon \cdot 0{,}7 < 0{,}03 \cdot 10^{-6}, \quad \varepsilon < 0{,}04 \cdot 10^{-6}.$$

14. Jodkalium. Andere Deutung der Unsymmetrie.

Sollte die beschriebene unsymmetrische Färbung durch ıen Temperaturkoeffizienten des elektrochemischen Äquilentes bewirkt worden sein, so folgt, daß dieser positiv sein ıßte, denn die Jodfärbung war in demjenigen Gebiete weiter sgedehnt, wo der negative Strom *mit* dem Temperaturgefälle f. Ein Zufall im Größenverhältnis dieser Färbung zu der ırch die Temperatur unmittelbar entstandenen müßte bewirkt ben, daß keine als Wolke auffallende Färbung eintrat, sondern ß die gefärbte Strecke nur weiter ausgedehnt erschien. chnet man, trotz seiner großen Unwahrscheinlichkeit, mit esem Zufall, so läßt sich schätzen, daß ein Temperaturkoeffiınt von einem bis einigen Hundertmillionteln einen solchen ıstand bewirken kann. Bei dem großen Interesse, welches m Vorhandensein eines Temperaturkoeffizienten zukommen ırde, möchte dieser noch so klein sein, sollte die Möglichit, den Versuch in dieser Weise zu deuten, nicht unerwähnt eiben. Die geringe Größe würde man vielleicht geneigt sein, it der Auffassung des Atoms als einer Summe von Elekonen in Zusammenhang zu bringen und mit der verschwinınd kleinen Massenänderung zu vergleichen, welche die Radiumırgänge begleitet.

Die Unterlagen der Ableitung stehen aber zu unsicher, s daß es sich lohnte, näher darauf einzugehen.

15. Übersicht über die Resultate.

Wir hatten gefolgert, daß der relative Temperaturkoeffiınt des elektrochemischen Äquivalentes auf 1°, im Mittel rischen etwa 10 und 70°, *höchstens* betrage:

1. gemäß den mit Lackmus gesuchten, aber nicht gefunınen alkalischen und sauren Reaktionen, in

aNO_3 0,6.10^{-6}, $NaClO_3$ 0,8.10^{-6}, KBr 0,6 (bzw. 0,4).10^{-6},

berall *weniger als* $1/10^6$.



2. Bei den Versuchen an Jodkalium konnte, wegen der empfindlicheren Reaktion auf Jodamylum, das Urteil weiter getrieben werden. Die obere Grenze wurde *kleiner als* $1/10^7$ gefunden.

Von diesen Zahlen kann zunächst eine jede nur für denjenigen Elektrolyt als bewiesen angesehen werden, an welchem sie gefunden wurde, denn ein Temperaturkoeffizient des elektrochemischen Äquivalentes würde nicht von vornherein für alle Elektrolyte gleich zu sein brauchen.

Macht man freilich die Annahmen, erstens, daß in jeder Temperaturlage das Faradaysche Gesetz für eine konstante Temperatur genau gilt, und daß zweitens die stöchiometrischen Äquivalentverhältnisse von der Temperatur unabhängig sind, so folgt (vgl. p. 412), daß allen Ionen der gleiche Temperaturkoeffizient zukommt. Unter diesen Voraussetzungen gilt der *kleinste* Wert, der in irgend einem Falle als obere Grenze des Temperaturkoeffizienten gefunden wird, als solche für *alle* Elektrolyte; das ist bei uns eine Zahl kleiner als 10^{-7}.

Für wie wahrscheinlich man solche Voraussetzungen halten wird, hängt von den Ansichten über die Konstitution der Elektrizität und der Materie ab. Die alte Anschauung nimmt ein unveränderliches chemisches Atom an, während sie die Frage nach der Konstitution der Elektrizität nicht betonte; man legte dieser wohl stillschweigend eine unbegrenzte Teilbarkeit bei. Das Faradaysche Gesetz wurde als ein fundamentales Bindeglied zwischen chemischer Valenz und Elektrizitätsmenge bewundernd hingenommen, aber auch mit Verwunderung, weil man sich keine Rechenschaft über die Ursache geben konnte, aus welcher an die Valenz eine bestimmte Elektrizitätsmenge gebunden war. Bei dieser Sachlage ließ sich über das Gültigkeitsgebiet des Gesetzes schlechterdings nichts vermuten; es erschien z. B. von vornherein durchaus möglich, daß die der Valenz entsprechende Elektrizitätsmenge sich mit der Temperatur änderte.

Die von Helmholtz im Jahre 1881[1]) als Interpretation des Faradayschen Gesetzes ausgesprochene Hypothese, daß an die atomistische Valenz ein *Atom* Elektrizität gebunden sei,

1) H. v. Helmholtz, Vorträge und Reden I. p. 296. Brschw. 1884.

wurde zunächst wohl deswegen wenig beachtet, weil bald darauf die Periode anbrach, wo die, besonders von Wilhelm Weber vertretene und in ihre Konsequenzen verfolgte materialistische Auffassung der Elektrizität von den Meisten als überwunden angesehen wurde. Heute ist jene Theorie elektrischer Elementarquanta die herrschende.

Würde nunmehr sowohl die Materie, wie die Elektrizität als atomistisch angesehen, so dürfte man das Faradaysche Gesetz von vornherein für eine wahrscheinlich streng und allgemein geltende Beziehung halten und die Prüfungen des Gesetzes würden wesentlich Prüfungen jener Grundanschauungen sein.

Aber auch diese sind wieder unsicher geworden; denn in dem Maße wie die atomistische Hypothese bei der Elektrizität sich befestigt, kommt die Unveränderlichkeit des chemischen Atoms dadurch ins Schwanken, daß die, früher nur von Einzelnen vorsichtig ausgesprochene Hypothese der elektrischen Konstitution des Massenatoms, von ausgezeichneten Forschern vertreten und gestützt, in den Vordergrund kommt und zweifellos als bewiesen gelten darf, wenn auch nur eine einzige Umwandlung eines chemischen Elementes feststeht.

Welchen Einfluß jetzt die Temperatur auf die Größe eines Massen-„Atoms" äußert, wenn dieses sich aus Tausenden von Elektronen zusammensetzt, läßt sich zur Zeit wohl nicht sagen. Und so steht die Frage nach der universellen Geltung eines bestimmten Zahlenwertes für das elektrochemische Äquivalent abermals zur Diskussion.

Wir dürfen also nichts behaupten als das, was die Erfahrung gezeigt hat, nämlich daß die Temperaturabhängigkeit, welcher das elektrochemische Äquivalent vielleicht unterliegt, in den von uns beobachteten Fällen unterhalb sehr niedriger Grenzen von der Ordnung 10^{-6}, ja 10^{-7} auf 1^0 liegend gefunden wurde.[1])

---

1) Die Schlußbemerkung in der früheren Veröffentlichung, daß so kleine Werte des Temperaturkoeffizienten das elektrochemische Äquivalent als absolut unveränderlich vermuten lassen, soll also der Elektronentheorie des Atoms gegenüber nicht aufrecht erhalten werden.

Aus einer kleinen, bei der Elektrolyse von Jodkalium aufgetretenen Unsymmetrie (p. 435) haben wir die *Möglichkeit* abgeleitet, daß das elektrochemische Äquivalent hier einen positiven Temperaturkoeffizienten von einigen Hundertmillionteln haben könne. Die Unterlage dieser Vermutung war aber, wie wiederholt werden möge, so zweifelhaft, daß sie einer sorgfältigen Prüfung bedarf, ehe jener Möglichkeit irgend ein Gewicht beigelegt werden könnte.

Marburg und Rostock, April 1908.

(Eingegangen 1. Mai 1908.)

2. *Über elastische und magnetische Nachwirkung (Hysterese);* *von H. Tobusch.*

Vorbemerkung.

Die vorliegende Arbeit, eine von der philosophischen Fakultät der Universität Göttingen genehmigte Inauguraldissertation, die auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. E. Wiechert im geophysikalischen Institute der Universität ausgeführt worden ist, verfolgt den Zweck, einen Beitrag zu liefern zur Untersuchung der Frage, ob der vielfach beobachtete Parallelismus zwischen elastischer und magnetischer Nachwirkung auch quantitativ sich durchführen läßt; sie will also die vom theoretischen Standpunkte aus interessante Frage behandeln, ob magnetische und elastische Nachwirkung denselben mathematischen Gesetzen gehorchen oder nicht.

Für die elastische Nachwirkung und verwandte Erscheinungen ist in verschiedenen Arbeiten von E. Wiechert eine Theorie aufgestellt worden, die eine Zusammenfassung und weitere Ausgestaltung älterer Vorstellungen (von W. Weber, Maxwell, Boltzmann, J. J. Thomson) bietet und nach mehrfach gemachten experimentellen Erfahrungen in guter Überein-

stimmung mit der Wirklichkeit steht. Deshalb lag es nahe, auch bei den über magnetische Nachwirkung angestellten Versuchen an die Theorie von E. Wiechert anzuknüpfen. Dabei möchte ich gleich hier bemerken, daß ich die bleibenden Änderungen, die eine deformierende oder magnetisierende Kraft zur Folge hat, zur Vereinfachung des Ausdruckes ebenfalls zu den Nachwirkungen rechnen werde, obgleich sie — wie z. B. der vollständige Bruch — anderer Natur sind als die von der Theorie umfaßten Erscheinungen.

Die experimentelle Arbeit gliedert sich naturgemäß in zwei Teile, indem erstens die elastische und zweitens die magnetische Nachwirkung zu untersuchen war.

A. Die Theorie der elastischen Nachwirkung von E. Wiechert.[1]

1. Fundamentale Hypothesen.

Indem ich für alle weiteren Details auf die zitierten Originalarbeiten verweise, sollen im folgenden nur die Grundgedanken der Theorie kurz angegeben werden, wie sie sich speziell bei der Anwendung auf die Elastizität darstellt.

Wenn ein elastischer Körper bei festgehaltenen äußeren Bedingungen keinerlei Änderungen zeigt, so sagen wir, der Körper befinde sich (nach der Wiechertschen Ausdrucksweise) in Katastase (Normalzustand). Es gehört also, wenn von bleibenden Änderungen, d. h. Bruch, Verbiegung usw. hier abgesehen wird, bei Katastase zu jeder Form ein ganz bestimmtes unveränderliches Drucksystem, das katastatische System. Das Kraftsystem, das man zum katastatischen System hinzufügen muß, um das tatsächlich vorhandene zu erhalten, enthält die Nachwirkungsglieder.

Wir nehmen zunächst ein ganz spezielles Beispiel. Ein Faden von der Länge l werde gespannt, die tatsächliche Spannung sei s, die katastatische Spannung $[s]$, halten wir dann l konstant, so äußert sich die Nachwirkung darin, daß die Spannung allmählich bis auf ihren Normalwert (kata-

1) E. Wiechert, Inaug.-Diss. Königsberg 1889; Wied. Ann. **50**. p. 549. 1893; Sitzungsber. d. phys.-ökonom. Gesellsch. zu Königsberg i. Pr. Nov. 1893; Wied. Ann. **52**. p. 67. 1894.

statischen Wert $[s]$) abnimmt. Wir machen nun den schon von Maxwell benutzten Ansatz:

$$\sigma = s - [s],$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{\sigma}{\varrho},$$

oder integriert:

$$\log\sigma = -\frac{t}{\varrho} + c \quad \text{oder} \quad \sigma = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\varrho}}.$$

ϱ nennen wir die Relaxationszeit; es ist das der Zeitraum, in welchem jeweils die Spannung auf den e^{ten} Teil ihres Wertes herabsinkt. Die Formel besagt also, daß die Abnahme der Spannung mit der Zeit proportional der momentan vorhandenen Spannungsdifferenz ist. Da diese Formel aber in vielen Fällen nicht ausreicht, so macht E. Wiechert ähnlich wie J. J. Thomson die Hypothese, daß in dem Faden gleichzeitig verschiedene Nachwirkungen mit verschiedenen Relaxationszeiten vorhanden sind. Wir erhalten dann statt der oben hingeschriebenen Formeln

$$s - [s] = \sigma = \sum_n \sigma^{(n)},$$

$$\frac{d\sigma^{(n)}}{dt} = -\frac{\sigma^{(n)}}{\varrho^{(n)}}, \quad \sigma^{(n)} = \sigma_0^{(n)} e^{-\frac{t}{\varrho^{(n)}}}.$$

Wenn gleichzeitig Längenänderungen vorhanden sind, so nehmen wir weiter an, daß die Änderungen der $\sigma^{(n)}$ wegen der Längenänderungen diesen letzteren direkt proportional sind. Wir bekommen also:

$$\frac{d\sigma^{(n)}}{dt} = -\alpha^{(n)}\sigma^{(n)} - \varepsilon^{(n)}\frac{dl}{dt},$$

wenn wir $1/\varrho = \alpha$ setzen, wo dann α die Relaxationsgeschwindigkeit heißt. Diese Differentialgleichung haben wir zu integrieren. Wir setzen $\sigma^{(n)} = \varphi e^{-\alpha^{(n)} t}$, wobei φ eine Funktion der Zeit darstellen soll. Es folgt:

$$\frac{d\sigma^{(n)}}{dt} = \varphi' e^{-\alpha^{(n)} t} - \varphi\alpha^{(n)} e^{-\alpha^{(n)} t},$$

wo φ' die Ableitung von φ nach der Zeit ist.

Wir haben hiernach

$$\varphi' e^{-\alpha^{(n)} t} = \frac{d\sigma^{(n)}}{dt} + \alpha^{(n)}\sigma^{(n)} = -\varepsilon^{(n)}\frac{dl}{dt},$$

und bei Integration:

$$\varphi_T = -\int_{T_1}^{T} \varepsilon^{(n)} \frac{dl}{dt} e^{a^{(n)} t} dt + \varphi_{T_1}.$$

Daher ist

$$\sigma_T^{(n)} = - e^{-a^{(n)} T} \int_{T_1}^{T} \varepsilon^{(n)} dl \, e^{a^{(n)} t} + \varphi_{T_1} e^{-a^{(n)} T}$$

$$= - \varepsilon^{(n)} \int_{T_1}^{T} e^{-a^{(n)}(T-t)} dl + \sigma_{T_1}^{(n)} e^{-a^{(n)}(T-T_1)},$$

wobei

$$\sigma_T = \sum_n \sigma_T^{(n)}.$$

Ferner ist nach der gewöhnlichen Elastizitätstheorie

$$[s] = e^0 - e(l - l^0).$$

Wiechert geht nun dazu über, die Gleichungen für den allgemeinsten Fall zu entwickeln. Er bezeichnet mit $x^{1)} \ldots x^{6)}$ die sechs Deformationsgrößen, mit $f^{1)} \ldots f^{6)}$ die sechs Druckkomponenten der gewöhnlichen Elastizitätstheorie, macht dann den Ansatz, daß irgend eine Druckkomponente $f^{\nu)}$ linear abhängt von sämtlichen sechs Änderungsgeschwindigkeiten der Deformationsgrößen dx/dt. Wir wollen hier, um einfachere analytische Ausdrücke zu bekommen, uns auf isotrope Körper und auf eine Koordinate, etwa Verlängerung eines Drahtes oder Torsion eines Stabes beschränken, zumal da dieser Fall für die Praxis bis jetzt allein Bedeutung hat.

2. Hauptsätze.

Wir haben hier also nur eine Druck- und eine Deformationsgröße, erstere nennen wir f, letztere x. Dann schreibt sich unsere letzte Gleichung in der neuen Bezeichnung

$$\mathfrak{f}_T^{(n)} = - \varepsilon^{(n)} \int_{-\infty}^{T} e^{-a^{(n)}(T-t)} dx + f_{T_1}^{(n)} e^{-a^{(n)}(T-T_1)},$$

$$\mathfrak{f}_T = \sum_n f_T^{(n)}.$$

Führen wir zur Abkürzung

$$\psi(T-t) = \sum_n \varepsilon^{(n)} e^{-a^{(n)}(T-t)}$$

ein, so erhalten wir

$$\mathfrak{f}_T = -\int_{-\infty}^{T} \psi(T-t)\, dx + \sum^n f_{T_1}^{(n)}\, e^{-a^{(n)}(T-T_1)}.$$

Wählen wir nun für T_1 eine weit zurückliegende Zeit, etwa $-\infty$, so fällt der zweite Term auf der rechten Seite der letzten Gleichung fort und wir erhalten:

$$\text{(I)} \qquad \mathfrak{f}_T = f_T - [f_T] = -\int_{-\infty}^{T} \psi(T-t)\, dx_t.$$

Damit haben wir eine Fundamentalformel der Theorie von E. Wiechert gewonnen, welche zugleich die von L. Boltzmann benutzte Hypothese darstellt. Wenn wir eine mathematische Zerteilung nach Elementen vornehmen, so ergibt sich

$$d\,\mathfrak{f}_T = -\psi(T-t)\, dx,$$

oder in Worten: Erlitt in einem die Zeit t enthaltenden Zeitintervall die Form x die Änderung dx, so ergibt sich hieraus für die spätere Zeit T eine Verkleinerung der Druckkomponente um $\psi(T-t)\,dx$. Sie ist also proportional der Änderung dx und einer Funktion der Zwischenzeit $T-t$; die einzelnen $d\,\mathfrak{f}_T$ summieren (superponieren) sich zu dem obigen Integral.

Wir wollen die Formel (I) noch etwas umformen. Man erhält durch partielle Integration:

$$\mathfrak{f}_T = -\int_{-\infty}^{T} \psi(T-t)\, dx = \left[-\psi(T-t)\, x\right]_{-\infty}^{T} + \int_{-\infty}^{T} x_t \frac{d\psi(T-t)}{dt}\, dt.$$

Da nun, gemäß der Bauart der Funktion ψ als Summe von Exponentialgrößen mit negativen Exponenten, $\psi(\infty) = 0$, so ergibt sich

$$\text{(II)} \quad \begin{cases} \mathfrak{f}_T = -\psi(0)\, x_T + \displaystyle\int_{-\infty}^{T} x_t \frac{d\psi(T-t)}{dt}\, dt \\ \quad = \displaystyle\int_{-\infty}^{T} \frac{d\psi(T-t)}{dt}(x_t - x_T)\, dt = \int_{-\infty}^{T} \Psi(T-t)(x_t - x_T)\, dt, \end{cases}$$

eine zweite Fundamentalformel. Diese kann so in Worte ge-

faßt werden: Wenn während des Zeitteilchens dt die Deformation den Wert x_t besaß, so ergibt sich daraus für die Zeit T eine Änderung der Druckkomponente, die proportional mit dt, mit x_t und einer Funktion Ψ der Zwischenzeit $(T-t)$ ist. — Ferner ist in dieser Formel wieder das Superpositionsgesetz verschiedener Nachwirkungen ausgesprochen.

3. Spezielle Experimente.

1. Wir haben einen zu tordierenden Faden. Von der Zeit $-\infty$ bis 0 möge er sich selbst überlassen sein. Zur Zeit $t=0$ werde er um den Winkel ϑ tordiert und dieser Verdrehungswinkel konstant erhalten. Wie ändert sich das Torsionsmoment mit der Zeit?

Wir erhalten hier aus Formel (I) das sehr einfache Resultat

$$\mathfrak{f}_T = -\vartheta\,\psi(T).$$

2. Von $t=-\infty$ bis $t=-\tau$ befinde sich der Körper im Ruhezustande, von $t=-\tau$ bis 0 werde er um den Winkel ϑ tordiert erhalten, darauf wieder in den Anfangszustand zurückgeführt. Gefragt wird nach dem Moment zur Zeit T.

Formel (I) ergibt hier als Lösung:

$$\mathfrak{f}_T = \vartheta\,(\psi(T) - \psi(T+\tau)).$$

3. Von $t=-\infty$ bis $t=-\tau$ sei das auf den Körper wirkende Moment $=0$ und der Körper in Ruhe, von $-\tau$ bis 0 sei ein Moment, das die konstante Torsion ϑ hervorruft, wirksam; von der Zeit 0 an wirkt wieder keine Kraft auf den Körper. Gesucht ist die Abweichung X_T von der Ruhelage zur Zeit T.

Hier ist zu beachten, daß auch von der Zeit 0 ab Deformationen stattfinden, indem der Körper bei allmählich ablaufender Nachwirkung sich der Ruhelage immer mehr annähert. Ist $\bar{T}$ ein passender Mittelwert der Zeit und setzt man

$$\bar{\psi}(T) = \frac{\psi(T)}{\varepsilon + \psi(\bar{T})},$$

so folgt:

$$x = \vartheta\{\bar{\psi}(\tau) - \bar{\psi}(T+\tau) + x_T\{\bar{\psi}(\bar{T}) - \bar{\psi}(T)\}$$
$$- \int_0^T \{\bar{\psi}(T-t) - \bar{\psi}(T)\}\,d x_t.$$

In dieser Formel können die beiden letzten Glieder gewöhnlich als sehr kleine Korrektionen angesehen werden, die man zuweilen ganz vernachlässigen kann. Tut man dies, so erhält man

(III) $$x_T = \vartheta\{\bar{\psi}(T) - \bar{\psi}(T+\tau)\}.$$

Hiermit ist die Theorie des Experimentes gewonnen, dessen Analogon auf dem Gebiete der magnetischen Nachwirkung in den später beschriebenen Experimenten dargestellt ist.

4. Näheres über den Bau der Funktion ψ.

Nach dem auf p. 441 u. 442 Erwähnten ist die Funktion $\psi(y)$ ein Aggregat von Exponentialfunktionen: gleich $\sum \varepsilon e^{-y/\varrho}$. Nach den vorhandenen Beobachtungen schließt Wiechert, daß in den meisten Fällen die Zahl der Glieder mit verschiedenen Relaxationszeiten sehr groß ist, und ferner: „die Summe der Glieder, bei denen der natürliche Logarithmus der Relaxationszeit zwischen $\log\text{nat}(\varrho/r)$ und $\log\text{nat}(\varrho/r) + \Delta\log\text{nat}(\varrho/r)$ liegt, darf bei genügend klein gewähltem $\Delta\log\text{nat}(\varrho/r)$ proportional mit $\Delta\log\text{nat}(\varrho/r)$ gesetzt werden.“ Aus dem Summenzeichen wird dann das Integralzeichen, und es wird

$$\psi(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi\, e^{-\frac{y}{\varrho}}\, d\log\text{nat}\frac{\varrho}{r}.$$

Für die unbekannte Funktion φ setzt Wiechert die Wahrscheinlichkeitsfunktion

$$\psi(0)\frac{b}{\sqrt{\pi}}e^{-b^2 z^2} = \psi(0)\frac{b}{\sqrt{\pi}}e^{-b^2(\log\text{nat}\,\varrho - \log\text{nat}\,r)^2},$$

wo

$$z = \log\text{nat}\frac{\varrho}{r},$$

nimmt also an, daß die verschiedenen Relaxationszeiten sich nach dem Gaussschen Wahrscheinlichkeitsgesetz um einen wahrscheinlichsten Wert $\varrho = r$ gruppieren. φ hat also für $\varrho = r$ ein Maximum, in bezug auf welches die Kurve φ, z symmetrisch ist. Durch Einsetzen ergibt sich

$$\psi(y) = \psi(0)\frac{b}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-b^2 z^2} e^{-\frac{y}{\varrho}}\, dz, \quad z = \log\text{nat}\frac{\varrho}{r}.$$

Für die Steilheit der Wahrscheinlichkeitskurve ist b charakteristisch.

Aus der letzten Formel kann man Näherungsformeln ableiten, die sich darauf stützen, daß b^2 in allen beobachteten Fällen sehr klein ist. So ergibt sich z. B. durch Reihenentwickelung für die Nachbarschaft der Stelle $y = \eta$:

$$\psi(y) - \psi(\eta) = g(\eta^\gamma - y^\gamma),$$

wobei g und γ Konstanten sind.[1])

B. Experimentelle Untersuchung der elastischen Nachwirkung.

1. Vorbemerkung.

Meine Beobachtungen über elastische Nachwirkung beziehen sich, von Einzelfällen abgesehen, auf Biegung. Und zwar wurden die Untersuchungen an Spiralfedern angestellt, weil so die maximale Verzerrung im Material bei genügender Länge der Spirale sehr gering gemacht werden konnte und sich erwarten ließ, daß auch die bleibenden Nachwirkungen aus diesem Grunde leicht klein zu halten sein würden. Ferner sind meines Erachtens Untersuchungen über elastische Nachwirkung in Spiralfedern noch nicht gemacht worden, obwohl eine solche im Hinblick auf die vielfache Verwendung derselben bei Präzisionsuhren von Interesse ist. — Der Biegung des Materials entspricht eine Torsion der Spiralfeder selbst.

Da die zuerst hergestellten Federn einige Übelstände für instrumentelle Zwecke zeigten, so wurden nach und nach Federn verschiedener Form und verschiedener Härtegrade in Betracht gezogen, worüber im folgenden berichtet werden wird.

2. Konstruktion des Beobachtungsapparates.

Zum Zweck der Beobachtung der elastischen Nachwirkung wurde folgender einfache Apparat konstruiert (Fig. 1). Auf einer von drei Stellschrauben getragenen Grundplatte aus Messing erheben sich vertikal zwei Säulen S, die oben einen horizontalen Querbalken AB tragen. In der Mitte trägt der letztere einen vertikalen mit Gewinde versehenen Stift, an dem sich unten ein Suspensionshaken G befindet. An einem zweiten

1) Vgl. z. B. E. Wiechert, Wied. Ann. **50.** p. 549. 1893.

in der Höhe verstellbaren Querbalken, der mit einer Öffnung in der Mitte versehen ist, wird das eine Ende der Feder befestigt. Das andere Ende ist an einem vertikalen Messingbalken *FH* fest angebracht, der weiter unterhalb einen Spiegel *T* und darunter den Querstab *JJ*, sowie das Kreuz *K* einer Toeplerschen Luftdämpfung trägt. Da die Feder das Gewicht des Gehänges nicht allein tragen kann, so ist dasselbe an einem dünnen, ca. 0,02—0,05 mm dicken Messingfaden aufgehängt. Das Dämpfungsgefäß ist, nach dem Vorgange von Toepler, durch Querwände in vier Abteilungen zerlegt, in denen sich je ein Flügel des Dämpfungskreuzes mit nur wenig seitlichem Spielraum bewegen kann.

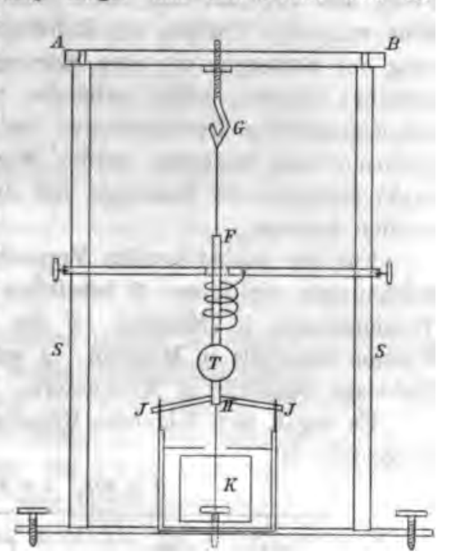


Fig. 1.

Die Deformationen wurden in der Weise vorgenommen, daß das Dämpfungsgefäß um einen bestimmten, an einem Teilkreise ablesbaren Winkel gedreht wurde, während zwei am oberen Rande des Gefäßes angebrachte Anschläge den mit dem vertikalen Messingbalken *FH* und damit mit der Feder fest verbundenen Querstab *JJ* bei der Drehung mitnahmen. Nachdem die Deformation eine bestimmte Zeit gedauert hatte, wurde das Dämpfungsgefäß zurückgedreht und so das Gehänge frei gemacht. An einem in ca. 4 m Entfernung aufgestellten Fernrohre mit Skala wurde die Abweichung von der Ruhelage, die vor der Drehung notiert war, beobachtet.

Die Herstellung der zu untersuchenden Spiralen geschah in folgender Weise: Auf einem zylindrischen Eisenstab wurde eine Anzahl von Schraubenzügen eingeschnitten und dann mit Hilfe der Drehbank ein Stahldraht von 0,5 mm Durchmesser und ca. 120 cm Länge auf diesen Eisenstab aufgewunden. Sollte

eine gehärtete Spirale untersucht werden, so wurde die Härtung auf dem Dorn, auf den die Spirale gewickelt war, vollzogen.

3. Vorversuche.

Zuerst wurde eine in der genannten Weise hergestellte Feder aus ungehärtetem Stahl (Klaviersaitendraht) untersucht. Eine vorherige Prüfung der Ruhelage ergab, daß eine Wanderung der letzteren, die eine Störung der Versuche hätte verursachen können, nicht vorhanden war. Da außerdem durch vorausgeschickte Deformationen im gleichen Sinne bleibende Deformationen beseitigt werden konnten, so ergab sich eine exakt anzugebende Ruhelage, auf die die Ablesungen bezogen werden konnten.

Für die nachstehenden Versuche wollen wir folgende Bezeichnungen einführen: ϑ bezeichne den Torsionswinkel, τ die Torsionsdauer in Minuten, T die Zeit nach Aufhören der Torsion ebenfalls in Minuten. x sei die Abweichung von der Ruhelage ebenfalls in Millimetern.

Es ergab sich folgendes Resultat, das in Fig. 2 graphisch dargestellt ist.

$\vartheta = 90^\circ$, $\tau = 2$ Min.

Ablesung (mm)		T (Minuten)	x (mm)
Ruhelage	302,8	—	—
	292,5	$^1/_2$	10,3
	297,5	1	5,3
	299,2	2	3,6
	300,8	4	2,0
	301,9	8	0,9
	302,4	16	0,4
	302,6	32	0,2

Auf der Abszissenachse tragen wir die Zeit ab, aber nicht in arithmetischer, sondern nach dem Vorgange von E. Wiechert in geometrischer Progression, in der in dem Diagramme Fig. 2 angegebenen Weise, so daß die Abszisse der Logarithmus der Zeit für die Basis 2 ist. Als Ordinate wird die Nachwirkung x in Millimetern aufgetragen. ϑ war in diesem Falle gleich 90°; τ gleich 2 Min.

Bei dem angewandten Skalenabstand war 1 mm Ordinate gleich 0,47′. Es ergibt sich also eine ziemlich bedeutende Nachwirkung.

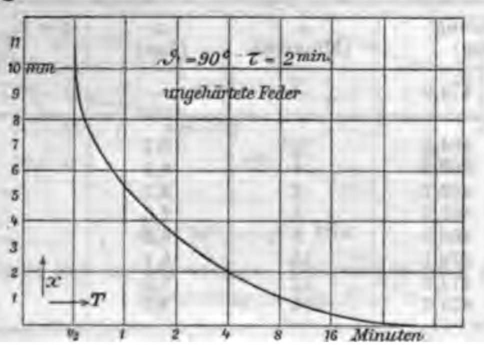


Fig. 2.

Die Beobachtungen konnten jedoch aus folgendem Grunde an diesem Material nicht weiter ausgedehnt werden.

Es ergab sich nämlich das überraschende Resultat, daß die Feder sehr stark gegen Temperaturschwankungen empfindlich war. Ein Anhauchen der Feder z. B. gab einen sehr großen Ausschlag, selbst eine Erwärmung durch die in die Nähe gehaltene Hand war ganz gut wahrzunehmen. Wahrscheinlich ist dieser Umstand darauf zurückzuführen, daß bei der Herstellung der Spirale die Innen- und Außenseite in verschiedener Weise beeinflußt wurden, so daß wir eine ähnliche Wirkung haben wie zwei aufeinander gelötete Spiralen von verschiedenem Metalle, wodurch die Feder wie ein Metallthermometer wirkte.

4. Versuche zur Prüfung der Theorie der elastischen Nachwirkung.

Zu den folgenden Versuchen wurden deshalb gehärtete und wieder angelassene Federn benutzt, die die Temperaturempfindlichkeit gar nicht oder nur in geringem Maße erkennen ließen. Mit einer solchen Feder wurde eine größere Versuchsreihe mit wechselnden Deformationszeiten vorgenommen, die zur experimentellen Prüfung der Theorie der elastischen Nachwirkung dienten.

$\vartheta = 90^\circ$, $\tau = 64$ Min.

Vorausgegangen sind mehrere Deformationen von gleicher Größe un nach gleicher Seite. Darstellung in Fig. 3.

Ablesung (mm)	τ (Minuten)	x (mm)	$\Delta = x_{beob.} - x_{ber.}$ (mm)
Ruhelage 474,0	—	—	—
484,8	$1/2$	10,7	0,0
483,8	1	9,7	0,0
482,7	2	8,7	−0,1
481,5	4	7,5	0,0
480,3	8	6,3	−0,1
479,1	16	5,1	0,0
477,9	32	3,9	0,0
476,7	64	2,7	0,0

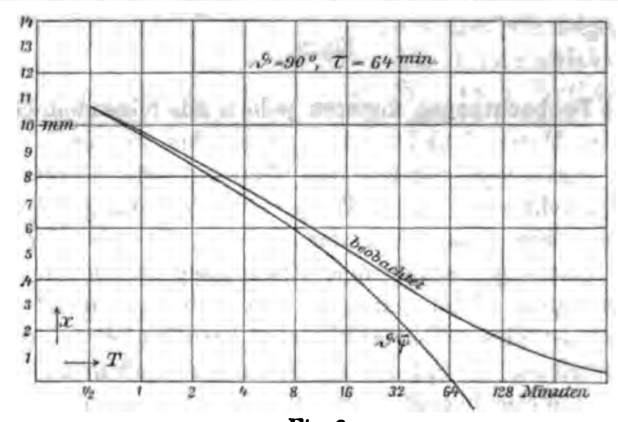


Fig. 3.

$\vartheta = 90^\circ$, $\tau = 2$ Min.

Versuch schließt sich an den vorigen; Deformation nach gleicher Seite Darstellung in Fig. 4.

Ablesung (mm)	τ (Minuten)	x (mm)	$\Delta = x_{beob.} - x_{ber.}$ (mm)
Ruhelage 577,7	—	—	—
579,9	$1/2$	2,2	−0,2
579,3	1	1,6	−0,1
578,8	2	1,1	−0,1
578,3	4	0,6	−0,2
578,0	8	0,3	−0,2
577,9	16	0,2	−0,1

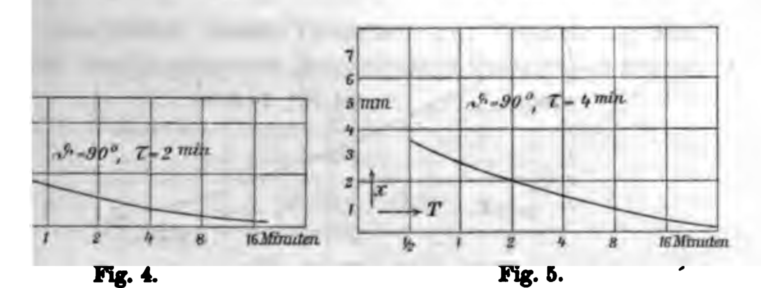


Fig. 4. Fig. 5.

$\vartheta = 90°$, $\tau = 4$ Min.

schließt sich an den vorigen; Deformation nach gleicher Seite.
Darstellung in Fig. 5.

Ablesung (mm)	τ (Minuten)	x (mm)	$\Delta = x_{beob.} - x_{ber.}$ (mm)
lage 527,7	—	—	—
531,8	1/2	3,6	0,0
530,8	1	2,6	−0,2
529,7	2	2,0	0,0
529,1	4	1,4	0,0
528,6	8	0,9	−0,1
528,2	16	0,5	−0,1
528,0	32	0,3	−0,1

$\vartheta = 90°$, $\tau = 16$ Min.

schließt sich an den vorigen; Deformation nach gleicher Seite.
Darstellung in Fig. 6.

Ablesung (mm)	τ (Minuten)	x (mm)	$\Delta = x_{beob.} - x_{ber.}$ (mm)
lage 527,4	—	—	—
533,8	1/2	6,4	−0,1
532,9	1	5,5	−0,1
531,9	2	4,5	−0,1
531,0	4	3,6	−0,1
530,1	8	2,7	−0,1
529,3	16	1,9	−0,1
528,8	32	1,4	+0,1
528,3	64	0,9	+0,1

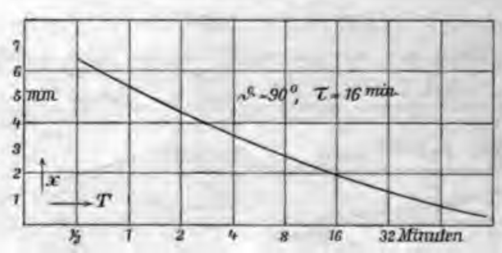


Fig. 6.

$\vartheta = 90°$, $\tau = 2$ Min.

Versuch schließt sich an den vorigen; Deformation nach entgegengesetzte Richtung. Darstellung in Fig. 7a.

Ablesung (mm)	τ (Minuten)	x (mm)	$\varDelta = x_{beob.} - x_{ber.}$ (mm)
Ruhelage 525,0	—	—	—
519,8	½	5,2	+2,8
520,4	1	4,6	+2,9
521,0	2	4,0	+2,8
521,6	4	3,4	+2,6
522,0	8	3,0	+2,5
522,2	16	2,8	+2,5
522,3	32	2,7	+2,5

$\vartheta = 90°$, $\tau = 2$ Min.

Versuch schließt sich an den vorigen; Deformation wie bei diesem. Darstellung in Fig. 7b.

Ablesung (mm)	τ (Minuten)	x (mm)	$\varDelta = x_{beob.} - x_{ber.}$ (mm)
Ruhelage 522,1	—	—	—
519,8	½	2,3	−0,1
520,4	1	1,7	0,0
521,0	2	1,1	−0,1
521,5	4	0,6	−0,2
521,8	8	0,3	−0,2
521,9	16	0,2	−0,1

In den beiden letzten Versuchen tritt deutlich der Einfluß einer vorausgegangenen gleichsinnigen Deformation hervor.

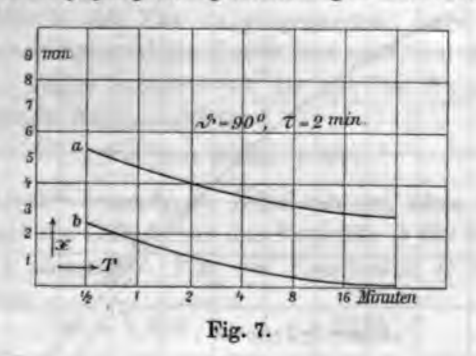


Fig. 7.

Bei Fig. 7a erhalten wir eine beträchtliche *bleibende* Deformation, die fortfällt, sobald eine oder mehrere Deformationen im gleichen Sinne vorausgeschickt werden. In allen Versuchen mit Ausnahme von Versuch 7a sind daher zwecks Ausschaltung dieser bleibenden Änderungen, die von der Theorie nicht mit umfaßt werden, gleichsinnige Deformationen vorausgegangen. Wie Figg. 7b und 4 zeigen, verhält sich die Feder bei Torsionen nach beiden Seiten gleich.

$\vartheta = 90^0$, $\tau = 1170$ Min.

Deformationen nach gleicher Seite waren voraufgegangen.

Darstellung in Fig. 8.

Ablesung (mm)	τ (Minuten)	x (mm)	$\Delta = x_{\text{beob.}} - x_{\text{ber.}}$ (mm)
Ruhelage 522,2	—	—	—
549,1	$^1/_2$	26,9	+0,7
548,1	1	25,9	+0,6
547,1	2	24,9	+0,7
546,0	4	23,8	+0,7
544,6	8	22,4	+0,7
542,3	16	20,7	+0,7
541,0	32	18,8	+0,7
539,1	64	16,9	+1,0
536,9	128	14,7	+1,2

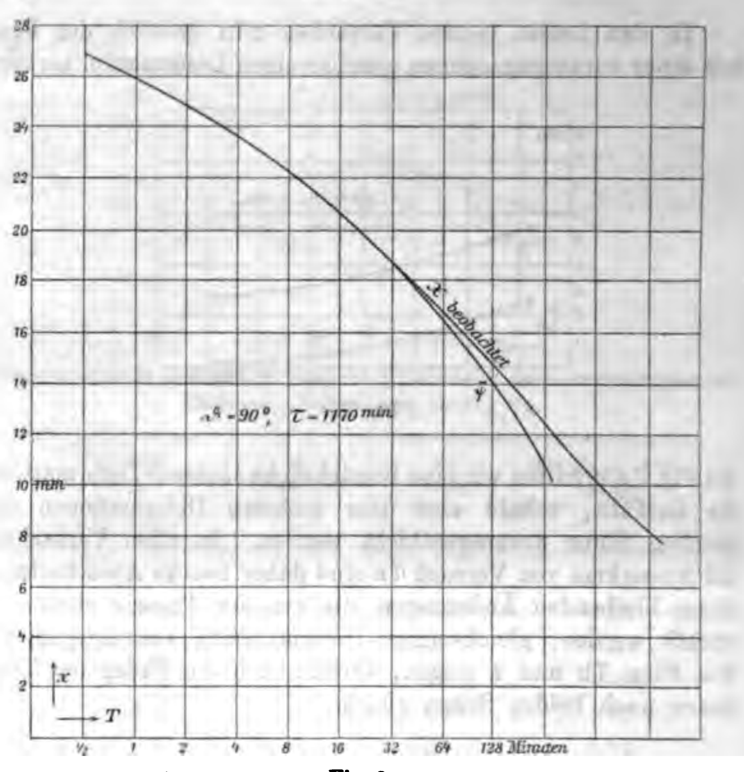


Fig. 8.

Die Temperatur war bei allen diesen Versuchen bis auf einige wenige Zehntel Grad konstant.

5. Prüfung der Theorie.

Bei unseren Experimenten kann

$$x = \vartheta \{\bar{\psi}(T) - \bar{\psi}(T + \tau)\}$$

gesetzt werden, denn eine Abschätzung des Betrages der Korrektionen:

$$x_T \{\bar{\psi}(\bar{T}) - \bar{\psi}(T)\} - \int_0^T \{\bar{\psi}(T - t) - \bar{\psi}(T)\} \, d x_t$$

unter Annahme eines plausiblen Wertes für $\bar{\psi}(0)$ ergibt, daß sie unter 0,1 mm bleiben. Man kann $\bar{\psi}(T)$ mittels einer graphischen Konstruktion bestimmen. Dies gestaltet sich sehr

bequem und einfach, wenn man den zuletzt aufgeführten Versuch mit der langen Torsionsdauer $\tau = 1170$ Min. zugrunde legt. Ich bin in der Tat so vorgegangen, habe dann aber die zeichnerisch konstruierte Kurve verwertet, um ψ analytisch darzustellen. Dabei benutzte ich die aus der Wiechertschen Theorie folgende Näherungsformel

$$\vartheta \cdot \psi(t) = \text{const.} - G\, t^{\gamma}.$$

Die mit „const.“ bezeichnete Konstante ist ohne Bedeutung, da es nur auf die Differenzen der Funktion ψ für verschiedene Werte von t ankommt. Für die Konstanten G und γ fand ich die Werte

$$G = 5{,}952\,, \quad \gamma = +\,0{,}2325\,,$$

wobei G sich auf den hier in Betracht kommenden Wert $\vartheta = 90^{\circ}$ bezieht. Die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung sind in den Tabellen des vorstehenden Abschnittes unter Δ angegeben. *Man erkennt, daß die Theorie durchweg sehr gut bestätigt wird*, denn es erklären sich die Δ-Abweichungen ungezwungen entweder völlig durch Beobachtungsfehler, oder, in einzelnen Fällen, durch das Hinzutreten von bleibenden Deformationen, die eine Nullpunktsverschiebung bewirken. Eine Nullpunktsverschiebung im Betrage von etwa 0,7 mm ist auch beidem Versuch mit $\tau = 1170$ Min. erkennbar, doch können bei der Länge der Torsionszeit ($13^1/_2$ Stunden) mancherlei Ursachen mitgespielt haben, so daß es zweifelhaft bleibt, ob hier eine bleibende Verdrehung wirklich stattgefunden hat.

6. Materialstudien.

Die bleibenden Deformationen waren bei den bisher angeführten Beobachtungen nur dann zu vermeiden, wenn die Torsionen stets in demselben Sinne stattfanden. Da jedoch bei den geplanten Torsionsinstrumenten zur Erhöhung der Genauigkeit Torsionen möglichst nach beiden Richtungen hin abwechselnd vorgenommen werden sollten, so konnten die bisherigen Experimente nicht genügen, sondern es entstand die Aufgabe, ein Material ausfindig zu machen, das innerhalb der anzuwendenden Torsionen keine bleibende Nachwirkung zeigt. Zu diesem Zwecke wurden Federn größerer Härtegrade, zuletzt nicht angelassene, also glasharte Federn benutzt. Es gelang

auf diese Weise, die bleibenden Nachwirkungen in einzelnen Fällen unmerklich zu machen.

Dagegen machten sich andere Übelstände bemerkbar. Wahrscheinlich entstanden beim Härten Inhomogenitäten innen und außen, denn die Federn verhielten sich in bezug auf ihre Nachwirkung für Deformationen in verschiedenem Sinne ganz verschieden. Dieses überraschende Resultat tritt in den beiden folgenden Versuchen mit entgegengesetzten Deformationen deutlich hervor.

$\vartheta = 45^\circ, \quad \tau = 2$ Min.

a		*b*	
T (Minuten)	*x* (mm)	*T* (Minuten)	*x* (mm)
$^1/_2$	4,4	$^1/_2$	3,2
1	3,2	1	2,4
2	2,0	2	1,9
4	1,5	4	1,5
8	1,0	8	1,0
16	0,7	16	1,0
32	0,5	32	1,0

Fig. 9.

Die Versuche sind in Fig. 9 dargestellt. Man sieht, daß die Kurve *a* viel steiler verläuft, als die Kurve *b*.

Der Doppelversuch wurde mehrmals wiederholt, aber stets mit gleichem Resultat; damit steht im Zusammenhang, daß diese Feder im Gegensatz zu den früheren wieder ziemlich stark gegen Temperaturschwankungen empfindlich war. Eine weitere Komplikation war eine merkliche thermische Nachwirkung. Ferner möge noch bemerkt werden, daß bei fortgesetzten Versuchen mit derselben Feder in einigen Wochen

ie allmähliche zeitliche Änderung der elastischen Nach-
:kung sich herausstellte (vielleicht eine Folge davon, daß
glasharten Federn wegen Sprödigkeit nicht poliert werden
nnten, und daher der Einfluß der Oberflächenänderung durch
sten sich bemerkbar machte. Außerdem spielte jedoch
chstwahrscheinlich der Umstand mit, daß, wie eine später
zuführende Beobachtung deutlich dartun wird, die elastische
.chwirkung in der ersten Zeit nach Herstellung des Materiales
ie zuerst rasche, dann langsamer verlaufende zeitliche Ände-
ıg erfährt. Wenn es daher erwünscht ist, vergleichende
rsuche über einen längeren Zeitraum hin ohne Änderung
r Nachwirkungskonstanten vorzunehmen, so ist es geraten,
.chwirkungserscheinungen nur an solchem Material zu stu-
ıren, das schon einige Zeit alt ist.

Alle diese Umstände drängten dazu, die bisherige Art
: Herstellung aufzugeben. Es wurden von jetzt an *Uhr-
lern* benutzt, anfänglich *Aufziehfedern*, und da diese eben-
ls ein sehr verschiedenes Verhalten bei Torsionen nach
:hts und links zeigten, *Unruhfedern*. Diese letzteren zeich-
ten sich durch Homogenität und saubere Oberfläche vorteil-
ft aus. Allerdings waren auch bei ihnen, selbst für Ver-
ehungswinkel von nur 45°, beträchtliche bleibende Nach-
rkungen zu spüren, so daß diese mit in den Kauf genommen
rden müssen; andererseits aber zeigten die Unruhfedern
der Temperaturempfindlichkeit, noch Verschiedenheit der
ıchwirkung bei Torsionen nach rechts und links, noch ther-
sche Nachwirkung oder auch Veränderung der Nachwirkung
t der Zeit, so daß sie die von mir selbst hergestellten Federn
i weitem übertrafen.

Auch in bezug auf die bleibenden Nachwirkungen, die
t ihrem wechselvollen Auftreten für präzise Torsionsmessungen
ıe große Komplikation bilden, gelang es bei den Unruhfedern
rch systematische Behandlung, wobei jede Bevorzugung der
:hten oder der linken Seite vermieden wurde, eine sehr weit-
hende Genauigkeit zu erreichen. Es wurde dabei stets eine
ihe gleich großer Deformationen abwechselnd nach ver-
iiedener Seite ausgeführt. Dann nahmen die bleibenden
ıderungen gleiche und fest bestimmte Werte an. Bei $\vartheta = 45^{\circ}$,
= 2 Min. ergab sich so in einem Falle eine bleibende Ände-

rung von 1 mm = ca. $^1/_2{}'$ = ca. $^1/_{5400}$ der angewandten Deformation, und von dieser war nur ein Bruchteil unsicher. Wurde die Torsionsdauer erhöht, so wuchs die bleibende Deformation, aber nur wenig. In allen diesen Fällen kann man die Sache so ansehen, als ob zu der von der Theorie umfaßten temporären Nachwirkung die bleibende Nachwirkung einfach additiv hinzutritt.

Zum Schluß wurden einige gelegentliche Beobachtungen an Fäden aus gehärtetem, aber nicht angelassenem Stahl angetellt. Auch hier zeigten sich bleibende Nachwirkungen neben den temporären. Die Versuche waren besonders insofern interessant, als sich bei ihnen eine starke Abnahme der Nachwirkung in der ersten Zeit nach der Härtung zeigte. Es ergab sich, um nur je eine Zahl anzuführen,

Gesamt-Nachwirkung am	1.	2.	3. Tage nach der Härtung
für T = 1 Min.	36 mm	21 mm	17 mm,

also eine bedeutende, allmählich geringer werdende Abnahme. In die Gesamtnachwirkung geht hier auch etwas die permanente Nachwirkung ein. Genauere Versuche, bei denen eine Trennung von temporärer und permanenter Nachwirkung hätte stattfinden müssen, sind jedoch nicht angestellt worden.

7. Einfluß der Temperatur auf die elastische Nachwirkung.

Was den Einfluß der Temperatur auf die elastische Nachwirkung angeht, so zeigt sich derselbe so groß, wie es selten bei physikalischen Erscheinungen vorkommt. Es ergaben sich beispielsweise nach Abzug der bleibenden Nachwirkung nebenstehende Kurven (Fig. 10). Das heißt bei einer Temperaturerniedrigung von 14° auf 9° C. eine Abnahme der Nachwirkung um ca. 25 Proz., in Übereinstimmung mit Versuchen von **Kohlrausch**, der einen Temperatureinfluß von derselben Größenordnung angibt. Es ist also nicht die Annahme berechtigt, daß der Einfluß

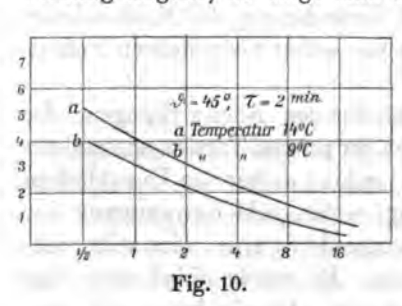


Fig. 10.

der Temperatur auf die elastische Nachwirkung als Korrektion einer Korrektion eine kleine Größe zweiter Ordnung und daher zu vernachlässigen sei. Immerhin dürfte für das Temperaturintervall, das bei Messungen mit Torsionsinstrumenten in Betracht kommt, eine lineare Interpolation genügen.

Es sei bemerkt, daß nach der Theorie von E. Wiechert der Temperatureinfluß auf die elastische Nachwirkung in der Hauptsache der ist, daß nur die Geschwindigkeit der Abnahme der Nachwirkung um einen konstanten Faktor p geändert wird. Man trägt diesem Umstande Rechnung, indem man in der Formel

$$\vartheta \psi(t) = \text{const.} - G t^{\gamma}$$

t durch pt ersetzt, wobei p einen konstanten Faktor darstellt. Es bedeutet dies, daß in dem logarithmischen Diagramm unserer Figuren eine Parallelverschiebung längs der Abszissenachse um das Stück $\log p$ stattfindet. Die Formel geht über in

$$\vartheta \psi(t) = \text{const.} - p^{\gamma} G t^{\gamma};$$

mit $\gamma = \frac{1}{4}$ erhält man also $p^{1/4} = 1{,}25$ oder $p = (\frac{5}{4})^4 = 2{,}4$ für 5° C. Temperatursteigerung, d. h. einen ähnlich großen Wert, wie ihn Wiechert bei Glas fand. Die Verschiebung parallel der Abszissenachse in der Fig. 10 ist hiernach $2 \log 2{,}4 = 1{,}25$, was auch der Augenschein sogleich lehrt.

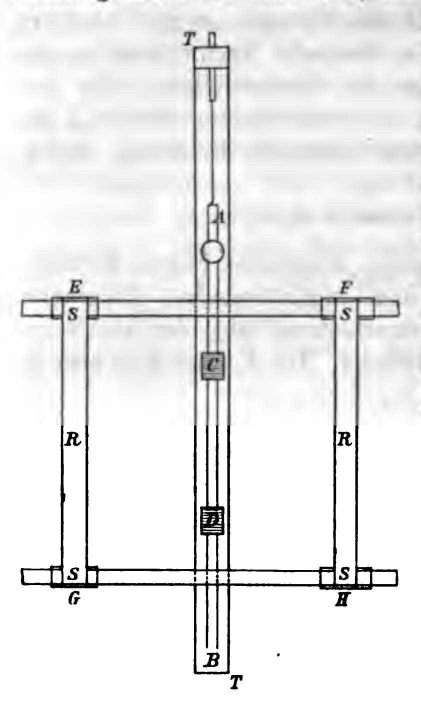
C. Experimentelle Untersuchung der magnetischen Nachwirkung.

1. Konstruktion des Apparates.

Für die experimentelle Untersuchung der magnetischen Nachwirkung wurde nach einigen Vorversuchen schließlich der im folgenden beschriebene und in Fig. 11 schematisch dargestellte einfache Apparat als brauchbar befunden.

An einem durch eine Schraube mit Feder an die Wand anzupressenden Gestell, das durch drei Metallschrauben justierbar ist, befindet sich ein 40 cm langes vertikales Messingrohr *TT* von 18 mm Dicke. Dieses dient als Suspensionsrohr für das Magnetgehänge. An einem Quarzfaden von 7 cm Länge hängt ein an der Flamme gezogenes Glasstäbchen *AB* von 0,4 mm Dicke und 23 cm Länge. Dieses Stäbchen trägt das astatische Nadelpaar *CD*, das seinerseits oben und unten aus je fünf

dünnen, ca. 8 mm langen Magnetchen aus Uhrfederstahl besteht, die an je ein Glimmerblättchen geklebt sind (die Glimmerblättchen liefern zugleich die nötige Dämpfung, Luftdämpfung). Das Suspensionsrohr trägt in geeigneter Höhe zwei horizontale Messingbalken *EF* und *GH*, die es so umfassen, daß sie sich mit Reibung drehen lassen; durch je eine Schraube *K* können sie festgeklemmt werden. Auf den Messingbalken verschiebbar sind oben und unten je zwei Schlitten *S* angebracht, die ganz um die Messingbalken herumfassen und durch Klemmschrauben festzuhalten sind. Die Schlitten tragen symmetrisch zum Suspensionsrohr rechts und links zwei vertikale Messingrohre *R* von 10 mm Durchmesser, die ihrer ganzen Länge nach mit einer Lage umsponnenen Kupferdrahtes bewickelt sind. In diese Rohre wurden die zu magnetisierenden Stäbe, 9 mm dick und 150 mm lang, hineingesteckt, wo sie dann durch Reibung festsaßen. Der Magnetisierungsstrom für die Drahtspulen wurde geliefert durch einen Akkumulator oder ein Trockenelement; gemessen wurde der Strom durch ein Milliamperemeter, dessen Empfindlichkeit durch einen Nebenschluß aus Kupferdraht auf den gewünschten Grad gebracht wurde. Ferner war als Ausschalter bzw. Umschalter eine Stromwippe angebracht. Reguliert wurde der Strom durch einen selbst hergestellten Flüssigkeitsrheostaten (Zinkelektroden und Zink-



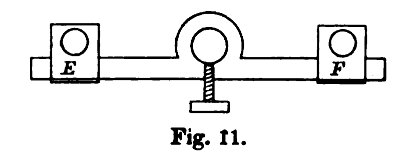


Fig. 11.

sulfat in einem ziemlich weiten Glasrohr), dessen eine Elektrode in der Weise verschiebbar gemacht worden war, daß an sie ein starker Draht angelötet wurde, der an dem einen Ende der Röhre durch einen Kork ging und hierin mit Reibung verschoben werden konnte. Macht der die Spulen auf *R* durchfließende Strom die Stäbe magnetisch, so lenken diese die Nadeln des astatischen Systems ab. Die Ablenkungen werden in üblicher Weise mit Spiegel und Skala beobachtet. Die Entmagnetisierung der Stäbe, die vor dem Beginne der Versuche erforderlich war, um den anfänglich vorhandenen starken Magnetismus der Stäbe zu vernichten, erfolgte wie üblich in der Weise, daß der Strom durch die Wippe in möglichst schneller Aufeinanderfolge kommutiert und dabei gleichzeitig durch Herausziehen der einen Zinkelektrode die Länge der Strombahn vergrößert und damit der Strom kontinuierlich geschwächt wurde.

Da auf den Spulen sich 14 Windungen pro Zentimeter befinden, so berechnet sich die magnetisierende Kraft nach der Formel

$$4\pi \,.\, 14 \,.\, \tfrac{1}{10} \,.\, i,$$

wobei i die Stromstärke in Ampere ist. Es ergibt sich also das Feld eines Ampere zu

$$4 \,.\, 3{,}14 \,.\, 1{,}4 = 17{,}58 \text{ C.G.S.-Einheiten.}$$

Die Angabe eines Skalenteiles des Amperemeters betrug 10^{-6} Amp. Der erste angewandte Nebenschluß setzte die Empfindlichkeit auf den tausendsten Teil herab.

Es möge hierbei gleich hervorgehoben werden, daß die Schwierigkeiten der Messung temporärer magnetischer Nachwirkungen bedeutend größer sind als die elastischer, weil es fast unmöglich ist, auf lange Zeit eine konstante Ruhelage der Nadel, die so mannigfachen störenden Kräften ausgesetzt ist, zu erhalten.

Das oben beschriebene Instrument hat sich bei den Versuchen ziemlich gut bewährt und dürfte außer zur vorliegenden Untersuchung überhaupt als Magnetometer zur Untersuchung von Eisensorten, Aufnahme von Hysteresiskurven usw. gute Dienste leisten.

Der Apparat besitzt die Vorteile der Gaussschen Magnetometer (leichte und billige Herstellbarkeit, Einfachheit und große Empfindlichkeit) und sucht die Störungen möglichst zu kompensieren, was auch in hohem Grade gelingt, vorausgesetzt, daß man einige Mühe in der Herstellung der Astasierung nicht scheut, die namentlich bei empfindlichen Systemen (sehr dünnen Quarzfäden) nicht ganz leicht zu erreichen ist. Die hohe Empfindlichkeit wird begünstigt dadurch, daß bei der benutzten Anordnung die Wirkungen aller vier Pole der Stäbe sich summieren, während die symmetrische Anordnung rechts und links so ziemlich alle äußeren Störungen, namentlich die Wirkung der Variationen der Vertikalintensität, beseitigt.

2. Vorversuche.

Die Versuche wurden, wie schon bemerkt, in der Weise vorgenommen, daß die Experimente möglichst denen über elastische Nachwirkung parallel gingen.

Den konstanten elastischen Deformationen entsprechen hier konstante magnetisierende Kräfte. Beobachtet wurde der konstanten Deformation Null entsprechend beim konstanten Strome Null, wobei die Schwierigkeiten einer genauen Konstanthaltung des Stromes fortfielen.

Untersucht wurden zunächst Stäbe aus ungehärtetem Stahl. Es ergab sich das überraschende Resultat, daß wohl eine große permanente Nachwirkung, aber eine nur sehr geringe temporäre (Kriechen der Nadel) zu bemerken war. Erst nachdem die Empfindlichkeit bedeutend vergrößert war, konnte letztere mit Sicherheit konstatiert werden. Nachstehend möge etwas Genaueres über einen der Vorversuche mitgeteilt werden.

Stromstärke gleich 0,250 Amp., daher erregendes *Feld* gleich 17,58 . 0,25 = *ca. 4,4 C.G.S.-Einheiten.* Es betrug die gesamte permanente Nachwirkung 399 Skt., die temporäre 3,7 Skt.; also ist das Verhältnis:

$$\frac{\text{temporäre Nachwirkung}}{\text{permanente Nachwirkung}} = \text{ca.}\,\frac{1}{100}.$$

Die temporäre Nachwirkung wird hier, wie überall, weiterhin bei den Vergleichen durch die Verschiebung beurteilt, die sich noch von der zweiten Minute nach dem Aufhören der Magneti-

sierung ab beobachten ließ. Die Zahlen sollen weiter nichts als eine rohe Vorstellung geben von der Größenordnung der Remanenz und dem gegenseitigen Verhältnis von temporärer und permanenter Nachwirkung. Genaue Angaben lassen sich schon deshalb nicht machen, weil namentlich die permanente Nachwirkung sehr stark von der ganzen Vorgeschichte des Materiales abhängt. Auch die Nachwirkungskurven für die temporäre Nachwirkung hier mitzuteilen, erübrigt sich, da bei der geringen Größe der letzteren äußere Störungen ihren Einfluß zu sehr verdeckten.

Die Remanenz betrug bei diesen ersten Versuchen, wenn man den Ausschlag der Nadel als rohes Maß für die Magnetisierung ansieht, ca. $^1/_3$ des induzierten Magnetismus.

Es bezieht sich die Theorie von E. Wiechert auf elastisch vollkommene Medien, bei denen also bleibende Änderungen nicht oder nur in ganz geringem Maße vorhanden sind. Hier sind wir jedoch noch weit entfernt von diesem Falle, denn während die bleibende Nachwirkung bei den Versuchen über elastische Nachwirkung sehr gering (ca. $^1/_{5000}$) war, beträgt sie hier ca. $^1/_3$. Außerdem ist das Verhältnis

$$\frac{\text{temporäre Nachwirkung}}{\text{bleibende Nachwirkung}}$$

größer als 1 bei den elastischen Nachwirkungsversuchen, hier dagegen ein kleiner echter Bruch.

Wollte man das Analogon zu diesen magnetischen Versuchen auf dem Gebiete der elastischen Nachwirkung verwirklichen, so müßten wir beispielsweise etwa einen Draht um so viele ganze Umdrehungen tordieren, bis eine überwiegende permanente Nachwirkung entsteht.

Es war das Gegebene, die Feldstärken schrittweise herabzusetzen, und uns dem ins Auge gefaßten Zustande zu nähern.

Der erste Schritt bestand darin, die magnetisierende Kraft auf den zehnten Teil ihres vorherigen Wertes herabzusetzen. Sie betrug jetzt etwa 0,44 C.G.S.-Einheiten, war also ungefähr von der Größe der Vertikalintensität des Erdmagnetismus. Hier ergab sich schon ein etwas anderes Resultat. Die Remanenz betrug jetzt nur noch ca. $^1/_{50}$. Das Verhältnis

$$\frac{\text{temporäre Nachwirkung}}{\text{permanente Nachwirkung}} \text{ war ca. } ^1/_4.$$

Wie man sieht, führte aber auch diese Herabsetzung der Feldstärke noch nicht zum Ziele, es war noch ein zweiter Schritt notwendig, bei diesem wurde die erregende Feldstärke wiederum auf den zehnten Teil ihres bisherigen Wertes herabgesetzt.

Hierbei ergab sich jetzt die Notwendigkeit, die Empfindlichkeit des Instrumentes noch bedeutend zu erhöhen.

Der bisherige Aufhängefaden aus Quarz (Durchmesser ca. 0,05 mm) wurde deshalb durch einen viel dünneren (ca. 0,01 mm) ersetzt. Das ganze Magnetgehänge wurde ebenfalls kleiner und leichter gemacht, so daß es schließlich samt dem Spiegel nur 0,22 g wog. Hier zeigte sich nun die instrumentelle Schwierigkeit, daß mittlerweile die magnetische Direktionskraft der Stäbe gegenüber der elastischen des Fadens so groß geworden war, daß sehr leicht ein Umschlagen des astatischen Systems im Felde der Stäbe, deren Magnetismus doch nicht so ganz vernichtet werden konnte, stattfand. Man kann sich in diesem Falle dadurch helfen, daß man die Richtung der Nadel nicht ganz einen Winkel von 90° mit der Verbindungslinie der wirkenden Pole einschließen läßt. Besser ist es jedoch, durch Vergrößerung der Distanz der Stäbe die Instabilität zu beseitigen, vorausgesetzt, daß dadurch die Empfindlichkeit nicht zu gering wird.

Da sich ferner zeigte, daß es große Schwierigkeiten bietet, die Ruhelage der Nadel hinreichend genau konstant zu halten, vor allem auf lange Zeit, wie dies bei Nachwirkungsbeobachtungen erforderlich ist, so wurde, um äußere Störungen möglichst zu vermeiden, das Instrument in einem von Eisen und elektrischen Strömen freien Gebäude, dem sogenannten „Gausshaus“ des geophysikalischen Institutes, auf einer Sandsteinsäule montiert.

Bei dieser Anordnung gelang es dann schließlich nach Überwindung einiger Schwierigkeiten nachzuweisen, daß für sehr kleine magnetisierende Kräfte die von E. Wiechert für Nachwirkungserscheinungen aufgestellte Theorie in der Tat eine sehr gute Annäherung an die Wirklichkeit bietet.

Da dieses Resultat außer für die Praxis auch für die Theorie von großer Bedeutung ist, weil es zeigt, daß magnetische und elastische Erscheinungen denselben Gesetzen ge-

horchen, so möge eine ausführliche Versuchsreihe im folgenden mitgeteilt werden.

3. Versuche zur Prüfung der Theorie.

Die benutzten Stäbe waren aus Weicheisen. Es wurden hier Magnetisierungsspulen verwendet, die 15 Windungen pro Zentimeter hatten; so war das Feld eines Ampere nun 4 . 3,14 . 1,5 = 18,84 und es betrug die erregende Feldstärke, da ein Strom von 0,00230 Amp. benutzt wurde,

$$18{,}84 \cdot 0{,}00230 = 0{,}043 \text{ Gauss,}$$

gleich ca. $^1/_{10}$ der Vertikalintensität des Erdmagnetismus.

a) Dauer des Stromschlusses $\tau = 2$ Min. (Fig. 12a).

Ablesung (mm)	T (Minuten)	$x_{\text{beob.}}$ (mm)	$\Delta = x_{\text{beob.}} - x_{\text{ber.}}$ (mm)
Ruhelage 504,8	—	—	—
512,0	2	7,2	+0,9
509,3	4	4,5	+0,8
507,8	8	3,0	+1,0
506,5	16	1,7	+0,6
505,8	32	1,0	+0,4
506,0	64	1,2	+0,9

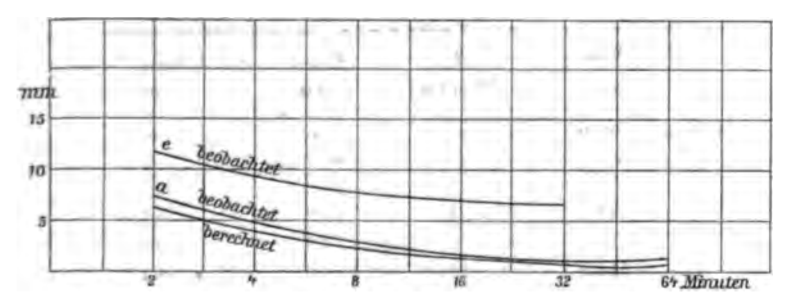


Fig. 12. Dauer des Stromschlusses: 2 Minuten. Feld: 0,04 Gauss.

Das Ergebnis ist in Fig. 12a dargestellt. Auf der Abszissenachse wurden die Beobachtungszeiten nach Aufhören des Magnetisierungsstromes aufgetragen, und zwar in geo-

metrischer Progression, als Ordinaten die Abweichungen x der Ruhelage vor der Magnetisierung in Millimetern.

b) Dauer des Stromschlusses $\tau = 4$ Min. (Fig. 13.)

Ablesung (mm)	T (Minuten)	$x_{\text{beob.}}$ (mm)	$\Delta = x_{\text{beob.}} - x_{\text{ber.}}$ (mm)
Ruhelage 509,0	—	—	—
520,8	2	11,8	+1,8
517,1	4	8,1	+1,8
514,5	8	5,5	+1,8
512,8	16	3,8	+1,8
511,0	32	2,0	+0,9
510,2	64	1,2	+0,7

Fig. 13. Dauer des Stromschlusses: 4 Minuten. Feld: 0,04 Gauss.

c) Dauer des Stromschlusses $\tau = 8$ Min. (Fig. 14.)

Ablesung (mm)	T (Minuten)	$x_{\text{beob.}}$ (mm)	$\Delta - x_{\text{beob.}} - x_{\text{ber.}}$ (mm)
Ruhelage 510,0	—	—	—
526,0	2	16,0	+1,3
521,2	4	11,2	+1,2
517,7	8	7,7	+1,4
514,9	16	4,9	+1,2
512,8	32	2,8	+0,8
512,0	64	2,0	+0,9

In Fig. 14 ist unten die der Rechnung zugrunde gele Funktion ψ eingezeichnet.

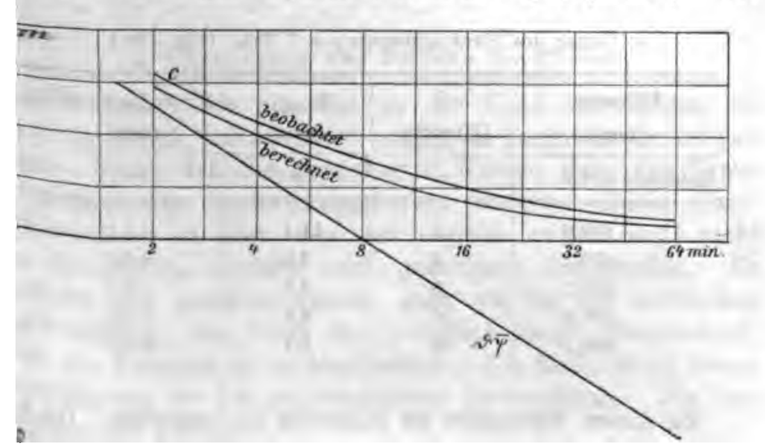


Fig. 14. Dauer des Stromschlusses: 8 Minuten. Feld: 0,04 Gauss.

d) Dauer des Stromschlusses τ = 16 Min. (Fig. 15.)

Ablesung (mm)	T (Minuten)	$x_{\text{beob.}}$ (mm)	$\Delta = x_{\text{beob.}} - x_{\text{ber.}}$ (mm)
Ruhelage 506,0	—	—	—
527,7	2	21,7	+1,7
522,3	4	16,3	+1,6
518,3	8	12,3	+2,3*
514,0	16	8,0	+1,7
510,8	32	4,8	+1,1
507,8	64	1,8	−0,2

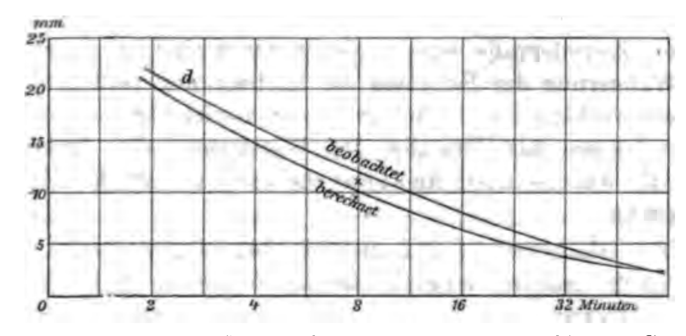


Fig. 15. Dauer des Stromschlusses: 16 Minuten. Feld: 0,04 Gauss.

e) Dauer des Stromschlusses $\tau = 2$ Min. (Fig. 12e.)

Ablesung (mm)	T (Minuten)	$x_{\text{beob.}}$ (mm)	$\Delta - x_{\text{beob.}} - x_{\text{ber.}}$ (mm)
Ruhelage 504,2	—	—	—
492,8	2	11,4	+5,1
495,2	4	9,0	+5,3
496,7	8	7,5	+5,5
497,4	16	6,8	+6,2
498,1	32	6,1	+5,8

Zu diesen Versuchen ist folgendes zu bemerken. Da es praktisch nicht wohl zu erreichen ist, die Stäbe vollständig zu entmagnetisieren, so ist eine gewisse Remanenz darin stets vorhanden. Da diese jedoch einen labilen Zustand des Magneten darstellt, so verliert sich, namentlich in der ersten Zeit nach der Herstellung, aber auch überhaupt kurz nach jeder etwaigen magnetischen Erregung, durch geringfügige äußere Anlässe ausgelöst, ein Teil des Magnetismus, was sofort Ausschläge der Nadel bewirkt, so daß eine absolute Konstanz der Ruhelage praktisch nicht zu erreichen ist.

Bei bis zur Sättigung magnetisierten Stäben ist diese Erscheinung übrigens allgemein bekannt und wird durch sogenanntes „künstliches Altern" (längere Zeit andauerndes Erhitzen auf 100° C.) möglichst verringert.

Diese Inkonstanz macht sich namentlich in den letzten Punkten der obigen Kurven geltend, die wegen des benutzten logarithmischen Maßstabes Zuständen entsprechen, die durch größere Zeitintervalle voneinander getrennt sind, in denen also die Wanderung der Ruhelage die Nachwirkung verdeckt. Besonders verhängnisvoll sind in dieser Beziehung Temperaturschwankungen als Ursache der Wanderung der Ruhelage. Deshalb wurden auch die Versuche nicht auf größere Zeiten ausgedehnt.

Bemerkenswert ist, daß auch hier bei so schwachen Kräften sich noch deutlich eine bleibende Nachwirkung bemerkbar macht, trotzdem die Versuche hintereinander in demselben Sinne ausgeführt worden sind.

4. Übertragung und Prüfung der Theorie.

Versuchen wir nunmehr an der Hand der Kurven die Theorie von E. Wiechert zu prüfen, so bemerken wir auf den ersten Blick, daß die gezeichneten Kurven ganz den Typus der elastischen Nachwirkungskurven besitzen. Diese Übereinstimmung ist aber, wie sich sogleich zeigen wird, nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ festzustellen. Es handelt sich zunächst darum, ganz wie bei der elastischen Nachwirkung, die Kurve für unendlich langen Stromschluß, also die Funktion $\bar{\psi}$ zu konstruieren. Die Methode ist genau dieselbe wie die bei der elastischen Nachwirkung. Wir verwenden die Formel

$$x(T) = \vartheta\left(\bar{\psi}(T) - \bar{\psi}(T+\tau)\right),$$

wobei τ die Dauer des Stromschlusses ist und ϑ einen Faktor bedeutet, der der magnetisierenden Kraft proportional ist und sich im übrigen durch die instrumentelle Anordnung bestimmt. Es wäre nun zu setzen:

$$\vartheta\,\bar{\psi}(t) = \text{const.} - G\,t^{\gamma}.$$

Versucht man diese Formel anzuwenden, so zeigt sich, daß γ sehr klein ist, daß man also in der Nähe des Wendepunktes ist, welcher nach der Wiechertschen Theorie der Funktion ψ, bezüglich $\bar{\psi}$ zugeschrieben werden muß. Da die Versuche nicht recht ausreichend erscheinen, um sicher festzustellen, ob ein positiver oder ein negativer Wert besser ist, habe ich einfach $\gamma = 0$ gesetzt; dann ist zu schreiben:

$$\vartheta\,\bar{\psi}(t) = \text{const.} - \Gamma \log t.$$

Unter Benutzung der Briggschen Logarithmen fand ich

$$\Gamma = 21.$$

Die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung sind in den Tabellen des vorigen Abschnittes angegeben. In den Figuren sind des besseren Verständnisses halber die berechneten Kurven mit eingezeichnet. Wie ersichtlich, bewährt sich die Theorie sehr gut, denn abgesehen von den großen Zeiten T, wo Störungen der Versuche nicht zu vermeiden waren, erscheinen die Kurven der Beobachtung und der Rechnung ein-

ander gleich, nur parallel gegeneinander verschoben, wie es der Mitwirkung der Remanenz entspricht.

Bei der mit × bezeichneten Zahl des Versuches d) (Fig. 15) rührt die Abweichung offensichtlich davon her, daß schon hier eine Störung eingetreten ist. Übrigens wanderte zum Schluß dieses Versuches die Nadel durch die anfängliche Nullage hindurch.

Abgesehen von den bleibenden Nachwirkungen, die hier ebenso wie bei der elastischen Nachwirkung von der Theorie nicht mit gegeben werden, ergibt sich also, daß auch die magnetischen Nachwirkungen aus der Theorie im voraus zu berechnen sind, und damit eine Korrektion der Ablesungen irgendwelcher Instrumente ausgeführt werden kann, bei denen Eisen- oder Stahlteile wechselnden magnetischen Induktionen ausgesetzt sind.

Sehr lehrreich ist vor allem Versuch e) im Vergleich mit Versuch a), bei dem die gleiche Dauer des Stromschlusses angewandt wurde. Die Kurven Fig. 12, *a*, *e*, die zu diesen Versuchen gehören, sind fast genau parallel verschoben. Dieser Umstand ist, ebenso wie bei elastischer Nachwirkung ein Kennzeichen dafür, daß einfach bleibende Nachwirkungen mitwirken. Daß letztere bei 12*e* größer ist als bei 12*a* rührt davon her, daß die Kurve 12*e* aufgenommen wurde, nachdem mehrere magnetische Erregungen im entgegengesetzten Sinne vorausgegangen waren.

D. Magnetisierungsgesetze für kleine magnetische Kräfte.

1. Vorbemerkung.

Wir kommen jetzt zu einem zweiten Punkte der magnetischen Nachwirkung, der in dieser Arbeit erledigt werden sollte, und der sich auf eine Arbeit von W. Weber[1]) bezieht. W. Weber kommt dort auf eine Methode von Lloyd zu sprechen, die gestattet, die zeitlichen Variationen der Vertikalintensität auf indirektem Wege dadurch zu messen, daß senkrecht gestellte Eisenstäbe wegen ihres im Felde der Erde wechselnden Momentes eine Magnetnadel ablenken und dadurch die Variationen des Erdmagnetismus anzeigen.

---

1) W. Weber, Gesammelte Werke 2. p. 228 ff.

Es handelt sich hier darum, zu prüfen, ob die Variationen des Eisenmagnetismus denen des Erdmagnetismus genau proportional sind. Bei größeren magnetisierenden Kräften erhält man bekanntlich Hysteresisschleifen, und es ist sofort ersichtlich, daß, wenn auch solche bei Kräften von der Größenordnung der Variationen des Erdmagnetismus vorhanden wären, von einer eindeutigen Bestimmung des letzteren durch die erwähnte Methode keine Rede sein könnte.

2. Versuche von W. Weber über induzierten Magnetismus.

Die Versuchsanordnung von W. Weber ist folgende: Der zu untersuchende Stab liegt horizontal parallel dem magnetischen Meridian und so, daß die Verbindungslinie von der Mitte des Stabes bis zur Mitte der Nadel einen Winkel von 45° mit dem Meridian macht. In dieser Lage ist der Ausschlag der Nadel infolge des induzierten Magnetismus ein Maximum.

Es handelt sich zunächst darum, den permanenten Magnetismus, von dem kein Stab frei ist, von dem im Felde der Erde temporär induzierten zu trennen. Hierzu verwandte W. Weber folgendes System von Versuchen:

Bezeichnetes Ende des Stabes	NO u. SW	NW u. SO
Nördlich	304,8	267,5
Südlich	279,8	300,8

Die eingeschriebenen Zahlen sind die Mittelwerte der Ablenkungen von NO u. SW einerseits und NW u. SO andererseits; der Bogenwert eines Skalenteiles in Teilen des Halbmessers war $^1/_{2960}$. Der Abstand der Mitte des Stabes von der Mitte der Nadel war 800 mm. Bezeichnen wir mit v die Ablenkung des veränderlichen, mit c die des bleibenden Magnetismus, so ist, wie man aus den Zahlen sofort abliest,

$$v + c = \frac{1}{2}\,\frac{304{,}8 - 267{,}5}{2960},$$

$$v - c = \frac{1}{2}\,\frac{279{,}8 - 300{,}3}{2960}.$$

Daraus folgt

$$v = 0{,}00142\,, \quad c = 0{,}00488\,.$$

Ist M das von der Erde induzierte Moment des Stabes, so berechnet sich dasselbe aus der Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{3}{2}\frac{M m}{R} \cos v = H m \sin v$$

zu

$$M = \frac{2}{3} R^3 H \operatorname{tg} v\,,$$

wo R der Abstand des Stabes von der Nadel, m die Polstärke der Nadel, H die Horizontalintensität des Erdmagnetismus ist.

Im Anschluß hieran behandelt Weber die Frage nach der Proportionalität zwischen Erdmagnetismus und Stabmoment.

„Noch wichtiger wäre es, wenn sich nachweisen ließe, daß die Variationen des Eisenmagnetismus denen des Erdmagnetismus genau proportional wären. In der Tat würde dadurch eine bisher häufig angenommene Vorstellung eine Berichtigung erhalten, wonach die Bewegung des Magnetismus auch im weichen Eisen nicht ohne einen der Reibung vergleichbaren Widerstand geschähe."

Der entscheidende Versuch, den Weber machte, bestand in folgendem.

Es wurden parallel dem magnetischen Meridian in der Horizontalebene der Magnetometernadel symmetrisch zur letzteren zwei Meßlatten gelegt und auf diesen die zu untersuchenden Stäbe so lange verschoben, bis die Ablenkung ein Maximum war.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß ein Stab eine Zeitlang vertikal dem Felde der Erde ausgesetzt und dann in seine ursprüngliche Lage zurückgebracht wurde, mit dem Nordpol abwechselnd nach Süden und nach Norden.

a) In der Vertikalstellung Lage des Nordpols abwärts.

Bei der Horizontalstellung Richtung des Nordpols nach	Norden a	Süden b
1	(817,7)	
2		(671,3)
3	(837,7)	
4		561,7
5	867,8	
6		521,9
7	869,8	

b) In der vertikalen Lage Nordpol aufwärts.

Bei der Horizontalstellung Richtung des Nordpols nach	Norden *c*	Süden *d*
1	795,0	
2		614,6
3	784,8	

Wird von den eingeklammerten Werten der ersten Beobachtungen abgesehen, so ergeben sich die Mittelwerte:

$$a = 868,8\,, \quad b = 541,8\,, \quad c = 789,9\,, \quad d = 614,6\,.$$

Es ist also:

$$\tfrac{1}{2}(a - b) = 163,5\,, \quad \tfrac{1}{2}(c - d) = 87,7\,.$$

$\frac{1}{2}(a - b)$ bedeutet hierbei den permanenten Magnetismus des Stabes, wenn keine Remanenz vorhanden wäre; ebenso $\frac{1}{2}(c - d)$. Das Mittel aus beiden Werten ist 125,59. Unter Benutzung dieser Zahl erhält man für den induzierten Magnetismus bei a, b, c, d

$$743,22\,, \quad 667,37\,, \quad 664,30\,, \quad 740,16\,.$$

Wäre kein bleibender Magnetismus durch das Erdfeld bei der Vertikalstellung des Magneten erregt, so müßten diese vier Werte einander gleich sein. Dies ist nicht der Fall; so müssen wir eine Korrektion d für den durch das Erdfeld hervorgerufenen bleibenden Magnetismus anbringen:

$$743,22 - d\,, \quad 667,73 + d\,, \quad 664,30 + d\,, \quad 740,16 - d\,.$$

Die vier Werte werden in der Tat einander gleich, wenn d gleich 37,93 gesetzt wird.

Für die Remanenz ergibt sich so rund $^{40}/_{700}$ = ca. 6 Proz.

Weber schließt aus diesen Versuchen: „Hiernach scheint es also, daß der Magnetismus im horizontal liegenden Stabe durch einen der Reibung ähnlichen Widerstand zurückgehalten und verhindert werde, die dem vollkommenen Gleichgewicht entsprechende Verteilung anzunehmen, denn es findet eine merkliche Abweichung stets nach derjenigen Seite statt, nach welcher der Magnetismus durch die vorausgegangene vertikale Stellung bewegt worden war.“

Nichtsdestoweniger glaubt er doch die Vermutung aussprechen zu können, daß bei noch kleineren Kräften eine

bleibende Nachwirkung nicht vorhanden sein werde, denn es heißt weiterhin „— so daß man vermuten kann, daß nach so kleinen Bewegungen, wie sie den Variationen des vertikalen Teiles des Erdmagnetismus entsprechen, jener Einfluß ganz unmerklich sei. Hierauf beruht die Hoffnung, daß das von Hrn. Lloyd angegebene Instrument seinem Zweck genügt, sowie umgekehrt der Erfolg der damit gemachten Beobachtungen hierauf zurückzuschließen gestatten wird."

3. Das Magnetisierungsgesetz für sehr kleine magnetisierende Kräfte.

In diesem Punkte setzt die vorliegende Arbeit ein. Es handelt sich darum, die Vermutung von Weber experimentell zu prüfen, eine Aufgabe, die Weber mit seinen damaligen Hilfsmitteln nicht übernehmen konnte.

Unser Apparat gestattet uns wegen seiner hohen Empfindlichkeit, die Nachwirkungen auch bei so kleinen Kräften, wie sie die Variationen des Erdmagnetismus darstellen, direkt zu messen, aber er leistet noch mehr, indem er es ermöglicht, ganze Hysteresisdiagramme, wie sie die Elektrotechnik für größere Feldstärken in großer Zahl geliefert hat, aufzunehmen.

Zunächst soll es unsere Aufgabe sein, zu zeigen, daß die Vermutung Webers sich in vollem Umfange bestätigt. Es sind zwar in neuerer Zeit einige Beobachtungen über die Induktionen kleiner magnetisierender Kräfte gemacht worden. Die einzige Arbeit jedoch, die so kleine Feldstärken behandelt, wie sie hier vorkommen, ist von Lord Rayleigh veröffentlicht worden.[1])

Die Versuchsanordnung von Lord Rayleigh war folgende: Ein kleiner Spiegel, an den einige Magnetnadeln geklebt sind, hängt an einem Seidenfaden. Seitlich wird ihm eine Magnetisierungsspule genähert, die das zu untersuchende Material (Eisendrähte) enthält. Die Wirkung der Spule allein wird durch eine Kompensationsspule aufgehoben und die Wirkung der Eisendrähte durch eine zweite Spule, die auf einem Schlitten verschiebbar ist. Charakteristisch ist die Anwendung

1) Lord Rayleigh, Philosophical Magazine 1887. Diese Abhandlung kam erst zu meiner Kenntnis, als die vorliegende Untersuchung bereits ausgeführt war.

der zweiten Spule zur Aufhebung des Eisenmagnetismus. Rayleigh überzeugte sich nun indirekt von der Geradlinigkeit der Magnetisierungskurve für sehr schwache Kräfte, indem die Kompensation, wenn sie für eine bestimmte Feldstärke durch Verschieben der zweiten Spule erreicht war, auch für kleinere Werte erhalten blieb. Vorher stellte er durch Versuche fest, daß eine Abweichung vom geradlinigen Gesetz von 1 Proz. einen deutlichen Ausschlag ergeben würde. Da die Empfindlichkeit zunächst nicht ausreichte, so wurden die Ausschläge der Nadel durch Resonanz vergrößert dadurch, daß durch ein mit der Magnetometernadel synchron schwingendes Pendel der Magnetisierungsstrom geschlossen wurde.

Auf diese Weise konnte Rayleigh nachweisen, daß für Eisen für Kräfte von $^1/_5$ bis $^1/_{5000}$ der Horizontalintensität des Erdmagnetismus Proportionalität zwischen magnetisierender Kraft und erzeugtem magnetischen Momente des Eisens vorhanden war.

Bei meinem Apparat hat man zur Aufnahme von Magnetisierungskurven nur einfach den Magnetisierungsstrom von Null anfangend in einzelnen Stufen bis zu der gewünschten Größe zu steigern, und kann dann aus der Ablesung des Fernrohres ohne weiteres die Ordinaten der Magnetisierungskurve hinschreiben.

Das Amperemeter wurde hier ohne Nebenschluß benutzt, so daß der Wert eines Skalenteiles 10^{-6} Amp. betrug. Ich steigerte bei dem ersten Versuch den Strom von 0 an stufenweise bis zu 0,0002 Amp., entsprechend ca. 0,004 C.G.S.-Einh., also rund $^1/_{100}$ der Vertikalintensität des Erdmagnetismus.

Ablesung (mm)	Strom in Amp.	Ablenkung x (mm)	$\Delta = x_{\text{beob.}} - x_{\text{ber.}}$ (mm)
Ruhelage 364,0	—	—	—
297,1	$50 \cdot 10^{-6}$	66,9	+2,4
226,2	100	137,8	+0,8
156,0	150	208,0	+0,0
86,8	200	277,2	+0,0
155,5	150	208,5	−0,5
225,8	100	138,2	+0,4
295,6	50	68,4	+0,9
363,0	0	1,0	−1,0

Tragen wir dieses Resultat graphisch auf, wie die
Fig. 16 geschehen ist, so finden wir die Magnetisierungsk
mit großer Annäherung als gerade Linie; auf- und abstei
der Ast fallen fast genau zusammen. Der Einfluß der H
resis ist hier also schon merklich verschwunden.

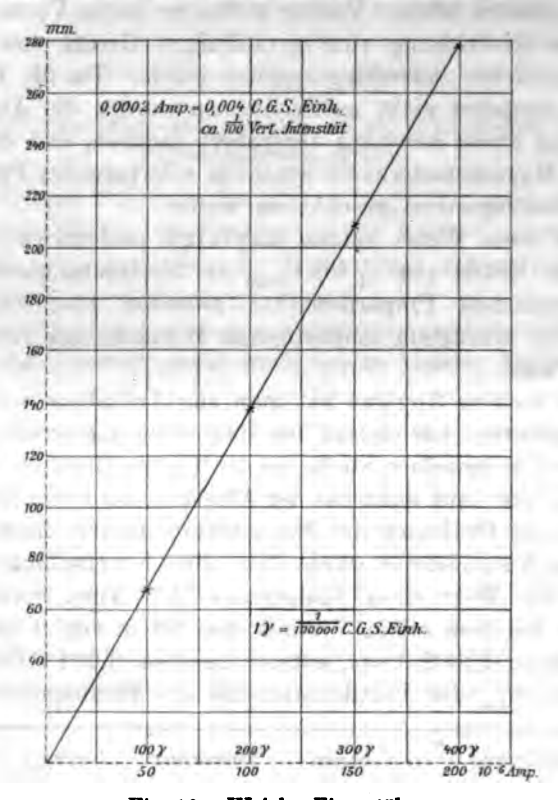


Fig. 16. **Weiche Eisenstäbe.**

Unter Δ sind die Abweichungen von dem geradlin
Magnetisierungsgesetz angegeben.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Stromstärke
0 an bis auf 0,0004 Amp. gesteigert; die Magnetisie
war entgegengesetzt wie vorher. Es ergab sich folge
Resultat:

Ablesung (mm)	Strom in Amp.	Ablenkung x (mm)	$\Delta = x_{\text{beob.}} - x_{\text{ber.}}$ (mm)
Ruhelage 415,8	—	—	—
483,6	$50 \cdot 10^{-6}$	67,8	+3,7
555,8	100	140,0	+3,1
627,4	150	211,6	+3,0
697,2	200	281,4	+4,8
772,0	250	356,2	+1,4
845,0	300	429,2	0,0
918,5	350	502,7	−2,0
998,0	400	582,2	−9,8
920,0	350	504,2	−3,5
847,0	300	431,2	−2,0
774,0	250	358,2	−0,5
699,4	200	283,6	+2,6
629,2	150	213,4	+1,2
557,6	100	141,8	+1,3
485,6	50	69,0	+2,5
417,0	5	1,2	−1,2

Fig. 17. Weiche Eisenstäbe.

Zur Veranschaulichung diene vorstehende, in etwas kleinerem Maßstabe dargestellte Fig. 17.

Auch hier ergibt sich für den ersten Teil ziemlich genau eine gerade Linie, und zwar mit derselben Neigung gegen die Abszissenachse wie vorhin bei entgegengesetzter Magnetisierung. Die geringe Abweichung der beiden Versuche voneinander rührt wohl davon her, daß es nicht gut möglich ist, das Amperemeter genau auf bestimmte Teilstriche einzustellen; auch mögen kleine Temperaturunterschiede von Einfluß gewesen sein.

Es hat sich somit das Resultat ergeben, daß bei dem hier benutzten weichen Eisen für magnetisierende Kräfte unter $^1/_{50}$ der Vertikalintensität des Erdmagnetismus der Inhalt der Hysteresisschleife praktisch verschwindend ist und eine für messende Zwecke genügend genaue Proportionalität zwischen magnetisierender Kraft und erzeugtem Magnetismus besteht. Da nun die Variationen des Erdmagnetismus sich nach der Erfahrung stets innerhalb dieser Grenzen halten, so sehen wir, daß in der Tat die zeitlichen Variationen des Erdmagnetismus durch die erwähnte indirekte Methode der Induktion weicher Eisenstäbe gemessen werden können.

4. Remanenz und ihre Abhängigkeit von der erregenden Feldstärke.

Zum Schluß dieser Untersuchung soll noch kurz die Abhängigkeit der Remanenz von der benutzten Feldstärke behandelt werden, um die bemerkenswerte Tatsache, daß bei Feldern von der Größenordnung des Erdmagnetismus noch eine deutlich merkbare permanente Nachwirkung besteht, weiter zu untersuchen.

Es ergab sich, daß man zu unerwartet kleinen Feldstärken übergehen muß, um die bleibenden Änderungen auszuschalten. Die mitzuteilenden Zahlen können jedoch, der Natur der Sache gemäß, nur in ganz roher Weise die wirklich vorliegenden Verhältnisse illustrieren, da bei bleibenden Nachwirkungen, wie schon erwähnt, die ganze Vorgeschichte des Materials hineinspielt.

Die folgende Tabelle enthält zu jeder der angegebenen Feldstärken die zugehörigen Remanenzen. Letztere sind in

der Weise beobachtet, daß der Strom auf einige Sekunden geschlossen und dann die zurückbleibende Abweichung von der Ruhelage notiert wurde. Es sind stets die Mittelwerte der Remanenzen aus den bei öfterem Kommutieren des Stromes gewonnenen Werten genommen worden. Eine Formel für die Abhängigkeit der Remanenz von der angewandten Feldstärke wurde, da eingehendere Versuche nicht angestellt werden konnten, nicht aufgestellt.

Ampere	Remanenz in mm	Feldstärke in Teilen der Vertikal-intensität des Erd-magnetismus
$45 . 10^{-5}$	$^1/_2$	$^1/_{50}$
250	2,4	$^1/_8$
500	11,5	$^1/_4$
800	25	$^4/_{10}$
1000	46	$^5/_{10}$

Die Kurve, Fig. 18, veranschaulicht dieses Resultat.

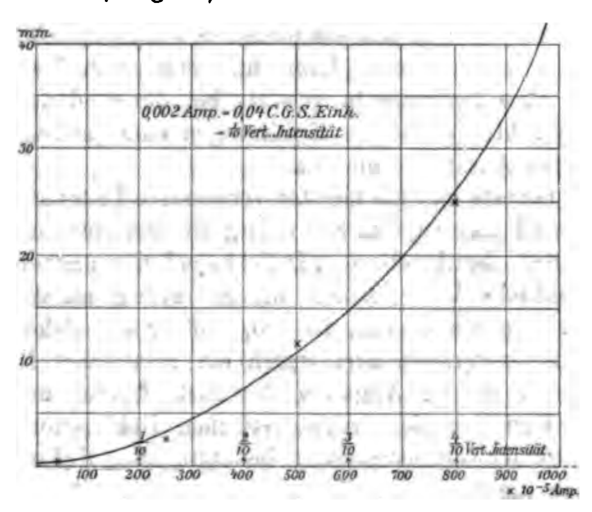


Fig. 18. Bleibende Remanenz in Abhängigkeit von der erregenden Feldstärke.

Man sieht, daß die bleibenden Nachwirkungen viel schneller wachsen als die induzierenden Kräfte. Erst bei Kräften von $^1/_{100}$ der Vertikalintensität des Erdmagnetismus abwärts ist die bleibende Nachwirkung unmerklich geworden; gleichzeitig ergibt sich die Magnetisierungskurve als gerade Linie.

Die obigen Angaben beziehen sich auf weiches Eisen. Versuche, die mit gehärtetem Stahl angestellt wurden, ergaben für die permanente magnetische Nachwirkung Werte von derselben Größenordnung wie für weiches Eisen; für die temporäre Nachwirkung ergab sich jedoch durchweg ein kleinerer Wert, wie dies in derselben Weise für elastische Nachwirkungen gilt. Genauere Untersuchungen für dieses Material konnten jedoch nicht mehr gemacht werden, da bedeutende Störungen der Ruhelage die Resultate trübten, die aus Mangel an Zeit nicht eliminiert werden konnten.

Jedenfalls ergibt sich aus der obigen Untersuchung, daß für Vertikalintensitätsvariometer weiches Eisen ein ganz brauchbares Material ist, da die Hysteresis in ihm bei den hier in Betracht kommenden Feldstärken noch nicht störend eingreift.

Merkwürdigerweise haben die Konstrukteure solcher Apparate[1]) diesen Punkt nie quantitativ untersucht, sondern auf die bloße Vermutung hin, daß ein einfaches Proportionalitätsgesetz zwischen magnetisierender Kraft und erzeugtem Magnetismus bestände, ihre Instrumente gebaut, bei denen dann erst die damit gemachten günstigen Erfahrungen eine gewisse Berechtigung ihres Ansatzes lieferten.

Das neueste und am meisten verbesserte Instrument dieser Art ist wohl das von K. Schering in den Göttinger Nachrichten 1886 beschriebene „Deflektorenbifilarmagnetometer". Die wesentliche Veränderung, die Schering an diesem Instrumente angebracht hat, ist die, daß er die bisher übliche einfache Magnetometernadel durch ein astatisches Nadelpaar ersetzte und so die Angaben des Instrumentes unabhängig von der Variation der erdmagnetischen Deklination machte. Für die Skalenwertbestimmung benutzte aber Schering unbedenklich die Methode, die induzierten Eisenstäbe im Felde

---

1) z. B. Lloyd 1842; K. Schering, Göttinger Nachrichten 1886.

der Erde umzukehren, was nicht gestattet ist, ohne auf den durch die Erde erregten remanenten Magnetismus Rücksicht zu nehmen.

Demgegenüber schlägt der Verfasser vorliegender Arbeit folgende Änderung des Instrumentes vor.

Man versehe die Weicheisenstäbe des Variometers mit Magnetisierungsspulen oder, was vielleicht noch besser ist, man hülle das ganze Instrument mit einer vertikalen Magnetisierungsspule ein. Dann kann man durch einen durch die Spule geschickten und durch ein Amperemeter gemessenen Strom Feldstärken von der Größenordnung der Variationen des Erdmagnetismus künstlich herstellen und durch Messung mit Spiegel und Skala das Instrument in direkter Weise eichen, ohne komplizierte Versuche und Rechnungen für die Skalenwertbestimmung ausführen zu müssen, wie dies bei dem Scheringschen Instrumente der Fall ist.

Schlußbemerkungen.

Die vorstehend beschriebenen Versuche haben zu folgenden Resultaten geführt:

In bezug auf die elastische Nachwirkung ist die von E. Wiechert aufgestellte Theorie für Spiralfedern aus Stahl in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Man ist vermöge derselben imstande, den Betrag der elastischen Nachwirkung im voraus anzugeben und seinen Einfluß auf die Ablesungen der Instrumente in Rechnung zu setzen. Hierbei ist nur erforderlich, die bleibenden Deformationen, die die Theorie nicht umfaßt, auf irgend eine Weise auszuschalten oder ihren Betrag zu bestimmen, was bei der großen Variabilität derselben allerdings nicht ganz einfach ist. Doch gelingt es selbst unter Beibehaltung der bleibenden Änderungen leicht, die Nachwirkung auf $^1/_{10000}$ der angewandten Deformation in Rechnung zu setzen. Als brauchbarstes Material für Torsionsinstrumente ergaben sich Uhrfedern (Unruhfedern).

Auch die magnetische Nachwirkung gehorcht der Theorie von E. Wiechert. Der oft beobachtete qualitative Parallelismus zwischen elastischer und magnetischer Nachwirkung ist auch quantitativ nachgewiesen worden. Durchgreifende Unterschiede zwischen beiden scheinen nicht zu existieren.

Die Vermutung Webers bezüglich des Magnetisierungsgesetzes für magnetische Kräfte von der Größenordnung der Variationen des Erdmagnetismus hat sich bestätigt.

Was die Benutzung der magnetischen Induktion für die Konstruktion von Vertikalintensitätsvariometern angeht, so ist das früher ohne Beweis angenommene Proportionalitätsgesetz zwischen magnetisierender Kraft und erzeugtem magnetischen Moment durch die Beobachtungen als gültig nachgewiesen worden.

(Eingegangen 27. April 1908.)

3. *Über den Einfluß der Temperatur auf radioaktive Umwandlungen; von Wilhelm Engler.*

(Auszug aus einer Freiburger Dissertation.)

Es war bezüglich der radioaktiven Erscheinungen schon frühe eine Frage von höchstem Interesse, ob es möglich sei, dieselben durch irgendwelche Mittel physikalischer oder chemischer Art zu beeinflussen. Denn nach der von E. Rutherford[1]) aufgestellten Hypothese, daß die radioaktiven Körper eine Reihe von Umwandlungsprozessen durchmachen, bei welchen von den Atomen kleinste Teilchen abgespalten werden, war man in der Forschung auf ein ganz neues Gebiet gelangt. Man hatte Prozesse aufgefunden, bei denen die Atome nicht beständig erschienen, sondern sich umwandelten. Die Frage der Beeinflussung der radioaktiven Erscheinungen wurde deshalb schon frühzeitig untersucht.

Da für den Verlauf aller chemischen Reaktionen die Temperatur von Einfluß ist, so suchte man bald festzustellen, ob etwa die radioaktiven Umwandlungsprozesse durch Temperaturänderungen sich ebenfalls beschleunigen oder verlangsamen ließen.

Da man die Wärme ansieht als bestehend in unregelmäßigen molekularen und intramolekularen Bewegungen, bei welchen zum mindesten die Atome sich als Ganzes bewegen, so ist bei den radioaktiven Umwandlungen ein Einfluß zunächst nicht zu erwarten. Besteht jedoch ein solcher, haben auch diese Prozesse einen Temperaturkoeffizienten, so hat man eine Wärmebewegung auch der kleinsten Teile der Atome anzunehmen, oder die Rutherfordsche Hypothese steht auf unsicherem Boden.

---

1) E. Rutherford, Phil. Trans. (A). 204. p. 165—219. 1905.

Nachdem zuerst Frau S. Curie[1]) gezeigt hatte, daß durch starkes und dauerndes Erhitzen Radiumsalze geschwächt werden, wies E. Rutherford[2]) nach, daß durch Erwärmen bis zur Rotglut die Emanationskraft von Thor und Radium wächst; nach dem Erhitzen ist jedoch die Abgabe von Emanation eine schwächere. Erklärt werden diese Versuche dadurch, daß bei hohen Temperaturen die vom Radium in großer Menge absorbierte Emanation entweicht; die nach dem Erhitzen sich bildende wird zunächst von dem emanationsfreien Radium völlig absorbiert; mit der Zeit wächst dann wieder der Betrag der abgegebenen Emanation. Irgend ein Einfluß auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des Radiums selbst kann hieraus aber nicht gefolgert werden.

Bezüglich der induzierten Aktivität legte Fanny Gates[3]) zuerst dar, daß die beim Glühen von aktivierten Körpern verschwundene Aktivität nicht zerstört ist, sondern sich an den kühlen Gefäßwänden wiederfindet, daß man es also hier mit einer Art Sublimation des aktiven Körpers zu tun habe. Im Anschluß hieran untersuchten dann P. Curie und J. Danne[4]) genauer das Abklingen der durch Radium induzierten Aktivität nach dem Erhitzen der aktivierten Körper auf verschiedene Temperaturen. Sie fanden, daß die Halbwertszeit nach der Erhitzung bis auf 1100° mit zunehmender Temperatur abnimmt, daß aber nach Erhitzen über 1100° hinaus auf 1250° und 1300° die Periode wieder wächst. Als Ursache dieses auffallenden Ergebnisses vermuteten sie, daß Radium C, welches nach dem Erhitzen über 700° noch allein vorhanden sei, sich in seiner durch die Halbwertszeit charakterisierten Natur ändere. Diese Versuche wurden von E. Rutherford[5]) wiederholt und bestätigt, so daß auch er die Umwandlungsgeschwindigkeit von Radium C als durch Temperaturdifferenzen beeinflußt erklärte.

Zu einem anderen Resultate gelangte L. Bronson.[6]) Er

---

1) S. Curie, Recherches sur les substances radioactives 1903. p. 129.
2) E. Rutherford, Radioactivity 1904. p. 212.
3) F. Gates, Phys. Rev. 1903.
4) P. Curie u. J. Danne, Compt. rend. 138. p. 748. 1904.
5) E. Rutherford, l. c. p. 198.
6) L. Bronson, Am. Journ. Juli 1905. p. 60; Phil. Mag. Jan. 1906.

erhitzte mehrere aktivierte Drähte auf gleiche Temperaturen (800° bzw. 900°). Da sie trotz des Erhitzens auf gleiche Temperatur nicht die gleichen Perioden hatten, so schloß er, daß ein Temperaturkoeffizient für die radioaktiven Umwandlungen nicht existiert. Durch das Erhitzen werde nur eine mehr oder weniger vollkommene Trennung von Radium B und C erreicht. Je vollkommener das flüchtigere Radium B entfernt sei, um so näher komme die beobachtete Halbwertszeit der Periode von Radium C, welche 19 Minuten betrage, während die von Radium B die längere von 26 Min. sei. (Zu ähnlichen Resultaten bezüglich der Perioden von Radium B und C gelangte auch F. v. Lerch[1]) bei der Trennung der beiden Produkte durch Elektrolyse; er gibt als Halbwertszeiten 26,7 und 19,5 Min. an.)

Zum Schlusse erhitzte Bronson auch einige in Röhren eingeschlossene aktivierte Körper und fand, daß die Halbwertszeiten nach dem Erhitzen nie kleiner als 27 Min. waren. Ein dauernder Einfluß der Temperaturerhöhung ist also jedenfalls nicht vorhanden. Ob jedoch auch die Aktivität nach dem Erhitzen mit der vor demselben verglichen wurde, um den Temperatureinfluß während des Erhitzens zu untersuchen, gibt Bronson in dieser Arbeit nicht an.

Versuche, bei welchen Radiumemanation erhitzt wurde, sind zuerst von W. Makower[2]) gemacht worden. Die Emanation wurde in der Weise in einem Quarzrohr angesammelt, daß dieses in flüssige Luft tauchte, während es mit dem Raum, in welchem sich das Radiumbromid befand, in Verbindung war. Nachdem auf ein mäßiges Vakuum ausgepumpt war, wurde das Quarzrohr über der flüssigen Luft abgeschmolzen. Die beobachtete Ionisation der Luft ist in diesem Falle verursacht nur durch die härteren β- und γ-Strahlen, welche allein von Radium C ausgesendet werden; die gemessene Aktivität ist also proportional dem vorhandenen Radium C. Makower fand nach dem Erhitzen des Quarzrohres in einem elektrischen Ofen eine Abnahme der vorher beobachteten Aktivität bis zu 15 Proz. Die Einwirkung der Temperatur-

---

1) F. v. Lerch, Wiener Ber. II. F. IIa. Febr. 1906. p. 197—208.
2) W. Makower, Proc. Roy. Soc. März 1906. p. 241—247.

erhöhung wächst mit der Erhitzungsdauer innerhalb der ersten Stunde, nicht aber bei längerem Erhitzen. Hieraus schloß Makower, daß nicht Radium C, sondern ein früheres Zerfallsprodukt beeinflußt wurde. Von dem starken Abfall der Aktivität unmittelbar nach dem Erhitzen erholt sich dieselbe in ungefähr einer Stunde und erreicht wieder den ganz normalen Wert; auch zeigte der weitere Verlauf der Abklingung keine Unregelmäßigkeiten.

Während die im vorstehenden erwähnten Untersuchungen alle das Abklingen der Aktivität direkt nach dem Erhitzen beobachten, zum Teil ohne dieselbe mit der Aktivität vor dem Erhitzen zu vergleichen, stellt sich die vorliegende Arbeit die Aufgabe, das Verhalten von Radium B und C (induzierter Aktivität) und von Radiumemanation auch während der Erhitzungsdauer zu untersuchen. Hierdurch wird es möglich, auch rasch verlaufende Änderungen der Aktivität nach Beendigung des Erhitzens, sowie den Einfluß der Dauer der Erhitzung zu bestimmen.

Als ich mit meinen Untersuchungen schon längere Zeit beschäftigt war, erschienen wiederum einschlägige Arbeiten von Makower, Russ und Bronson, die an den betreffenden Stellen nähere Erwähnung finden werden.

I. Versuchsanordnung.

Zur Bestimmung der Aktivität standen in den nachfolgenden Untersuchungen nur die durchdringenderen β- und γ-Strahlen zur Verfügung. Denn nicht allein die Emanation, auch die aktivierten Drähte mußten in Quarzröhren eingeschlossen erhitzt werden, um eine Verflüchtigung der aktiven Substanzen zu verhindern. Da diese Strahlenarten nur einen geringen Prozentsatz der Gesamtstrahlung ausmachen, so ist eine für Untersuchungen mit α-Strahlen passende Anordnung, bestehend aus einem Zerstreuungsgefäß mit zylindrischem Zerstreuungskörper und einem Quadrantenelektrometer, wegen der gewöhnlich ziemlich beträchtlichen Kapazität nicht geeignet. Eine Herabsetzung der letzteren allein würde jedoch an dem störenden Verhältnis zwischen der natürlichen Luftleitfähigkeit und der zu messenden Aktivität wenig geändert haben. Um auch schwächere Aktivitäten rasch und sicher messen zu

können und um gleichzeitig frei zu sein von dem störenden Einfluß der Luftleitfähigkeit habe ich die folgende Versuchsanordnung getroffen.

Als Untersuchungsgefäß diente ein 58 cm hoher Zinkblechtopf *A* (Fig. 1) von 38 cm Durchmesser; von seinem Boden ragte eine 20 cm lange, 1,5 cm weite, unten offene Röhre ins Innere, welche oben mit einer 7 cm langen Kappe *H* aus Aluminiumfolie verschlossen war. Die zu untersuchenden Körper konnten nach *H* gebracht werden, indem sie auf einem Stab befestigt wurden, welcher, von unten in die Röhre eingesteckt, durch einen Karabinerverschluß in seiner Stellung festgehalten wurde.

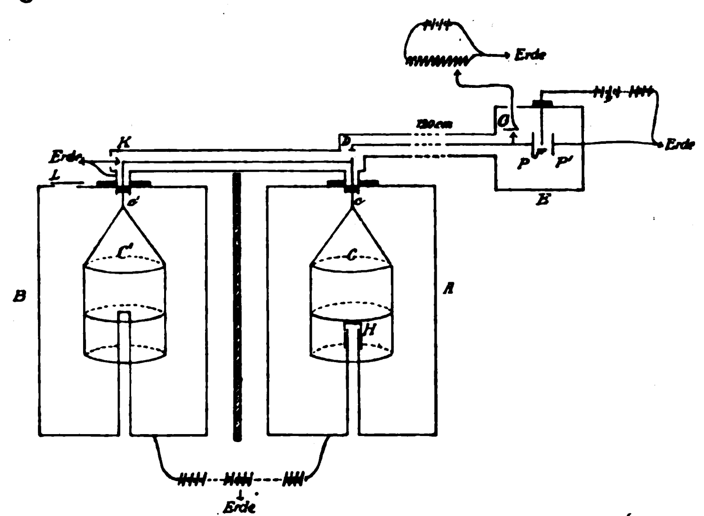


Fig. 1.

Der Zerstreuungskörper *C* bestand aus drei Aluminiumdrahtkreisen von 20 cm Durchmesser, die durch Aluminiumdrähte so verbunden waren, daß *H* in der Mitte dieses Drahtgehänges sich befand. *C* hing an einem durch Bernstein isolierten Metallstift *c*. Die Bernsteinscheibe war in einen geerdeten Metallring eingekittet, der seinerseits von dem Gefäß *A* durch eine Hartgummischeibe getrennt war.

Ein dem Zerstreuungsgefäß *A* völlig gleiches *B* war in kurzer Entfernung daneben aufgestellt und das Drahtgehänge *C'*

mit C durch einen 0,05 mm starken Kupferdraht verbunden. Während an den Metallstift c' ein Platinblech für einen Erdkontakt K angelötet war, endete c bei D in ein Stück Platin-Iridiumdraht; vom Beobachtungsplatze aus konnte an diesen auf pneumatischem Wege ein ebensolcher Draht angedrückt werden, wodurch C' und C in Verbindung mit der einen Platte P des zur Messung dienenden Hankelschen Elektrometers E gesetzt wurde. Die andere Platte P' war dauernd geerdet, während der Faden F vermittelst einer Batterie kleiner Elemente auf verschieden hohes Potential geladen werden konnte. Der Kontakt G, durch welchen P gewöhnlich geerdet war, bestand aus einem Platinblech, das federnd fest auf einer Platinspitze ruhte; er konnte ebenso wie D vom Beobachtungsplatze aus gehandhabt werden.

Die Einstellung des Elektrometerfadens wurde durch ein Mikroskop mit Okularmikrometer beobachtet. Um auch kleinere Ablenkungen genau messen zu können, wurde, wenn nötig, die Vergrößerung in der Weise erhöht, daß das Okular weiter vom Objektiv abgerückt wurde.

Die Bestimmung der Empfindlichkeit des Elektrometers geschah in der Weise, daß die Platte P mittels einiger durch einen großen Widerstand geschlossene und einerseits geerdete Akkumulatoren auf bekannte Potentiale geladen wurde. Erteilte man dann durch den Kontakt D auch den beiden miteinander verbundenen Zerstreuungskörpern C und C' dasselbe Potential, und wurde hierauf P geerdet, dann wieder isoliert, so gibt das Wiederherstellen des Kontaktes bei D den Ausschlag des Elektrometers, wenn C und C' allein ein bekanntes Potential besitzen. Auf diese Weise erhält man das Verhältnis der Kapazität von C und C' zu der des Elektrometers für die verschiedenen Fadenablenkungen.

Da die Kapazität des Hankelschen Elektrometers abhängig ist von der jeweiligen Stellung des Fadens, so wird man am besten im Laufe einer Untersuchung die Zeit messen, welche bis zur Erreichung der gleichen Fadenablenkung verstreicht. Da man jedoch auch bei rasch sich ändernden Aktivitäten, wie es Radium B und C ist, lange Zeit beobachten will, so wird man suchen, das Elektrometer möglichst empfindlich zu stellen. Hierdurch werden jedoch die anfänglich zu

beobachtenden Zeiten so kurz, daß sie nicht mehr mit einer genügenden Genauigkeit gemessen werden können. Um dies zu ermöglichen, verlangsamt man die Anfangsausschläge des Elektrometers entweder dadurch, daß man die Kapazität um eine bekannte Größe vermehrt, oder durch anfängliche Herabsetzung der Ladung des Elektrometers. Bei den nachfolgenden Untersuchungen habe ich den letzteren Weg gewählt und die Spannung des Elektrometerfadens zwischen 80 und 200 Volt variiert. Die zu messenden Zeiträume wurden so für gewöhnlich zwischen 10 und 30 Sek. gehalten. Durch jeweilige Bestimmung der Empfindlichkeit des Elektrometers konnte jederzeit leicht und rasch umgerechnet werden, welcher Aufladung der Zerstreuungskörper in Volt die beobachtete Fadenablenkung entsprach.

Infolge der natürlichen Leitfähigkeit der Luft nehmen die Zerstreuungskörper C und C' allmählich die Potentiale der Gefäße A bzw. B an. Sind die Abmessungen beiderseits die gleichen, so wird sich C ebenso stark, d. h. mit derselben Elektrizitätsmenge aufladen wie C', wenn in A und B die gleiche Ionisation vorhanden, und die angelegte Spannung die gleiche ist. Sind jedoch die Potentiale der beiden Gefäße zwar von gleicher Größe, aber von verschiedenem Vorzeichen, so werden sich die entgegengesetzt gleichen Ladungen von C und C' aufheben. Die beiden Zerstreuungskörper werden sich in diesem Falle also infolge der natürlichen Leitfähigkeit der Luft gar nicht oder doch nur in sehr geringem Betrage elektrisch laden. In den nachfolgenden Untersuchungen hatten A und B vermittelst einer Reihe von Hochspannungsakkumulatoren eine Spannung von + bzw. -160 Volt. Die beiden miteinander verbundenen Zerstreuungskörper C und C' luden sich dann in der Minute bis $+0{,}01$ Volt auf, während C allein in der gleichen Zeit eine Ladung von 0,75 Volt angenommen hätte. Die Vorteile dieser Versuchsanordnung bestanden erstens darin, daß es möglich war, auch geringere Aktivitäten infolge der fast vollkommenen Unabhängigkeit der Aufladung des Zerstreuungskörpers von der natürlichen Luftleitfähigkeit genau zu messen; zweitens darin, daß die momentane Einstellung des Hankelschen Elektrometers rasch aufeinanderfolgende Messungen gestattete, bei welchen die Ausschläge wegen der

kleinen Kapazität des Zerstreuungskörpers und des Elektrometers doch genügend große waren. Es war deshalb, wie sich aus den später angegebenen Daten ergibt, eine recht genaue und rasche Bestimmung der Aktivität möglich.

Der zu untersuchende aktive Körper wurde entweder in der Kappe aus Aluminiumfolie (*H*) im Gefäß *A* oder, wenn er auch während des Erhitzens beobachtet werden sollte, in der im folgenden beschriebenen Heizvorrichtung über das Aluminiumfenster *L* im Gefäße *B* gebracht. Hierdurch wurde eine Ionisation der Luft im wesentlichen nur in dem zunächst befindlichen Zerstreuungsgefäß hervorgerufen; denn das andere, weiter entfernte, war noch durch einen 4 mm dicken Bleischirm gegen das Eindringen von Strahlen geschützt, so daß nur ganz harte Strahlen in dasselbe gelangen konnten, die wegen ihrer geringen Absorption in der Luft keine nennenswerte Ionisation erzeugen. Dagegen treten in das zunächst befindliche Zerstreuungsgefäß durch die Aluminiumfolie hindurch leichter absorbierbare β- und γ-Strahlen, welche hier Ionisation hervorrufen, so daß der betreffende Zerstreuungskörper sich auflädt.

Als Maß der Aktivität der untersuchten Körper ist im folgenden angegeben, auf wieviel Volt sich der Zerstreuungskörper in der Minute infolge der durch die aktive Substanz verursachten Ionisation aufladen würde.

II. Orientierende Versuche.

Um mich zunächst über die zu erwartenden Erscheinungen zu orientieren, machte ich die folgenden vorbereitenden Versuche mit induzierter Radiumaktivität. Es wurden hierzu Platindrähte in der Weise aktiviert, daß sie mit dem negativen Pol einer Hochspannungsbatterie von 3000 Volt verbunden 2—3 Tage der Emanation von ca. 25 mg festem Radiumbromid ausgesetzt wurden. Wenn man Sorge trug, daß die entwickelte Emanation in dem Gefäß sich anreicherte, so erhielt man auch ohne Auflösung des Radiumbromids recht kräftige Aktivitäten. Bei der langen Dauer der Exposition befand sich auf den Drähten verhältnismäßig sehr wenig rasch abklingendes Radium A, dagegen hauptsächlich B und C.

Die Drähte kamen nach der Entfernung aus der Emanation in Glas- oder Quarzröhren eingeschmolzen zur Unter-

suchung, um ein Verdampfen der aktiven Produkte beim Erhitzen zu verhindern. Die beobachtete Ionisation war deshalb verursacht von den härteren β- und γ-Strahlen, welche allein Radium C aussendet. Die gemessene Aktivität gibt also ein Maß für den jeweils vorhandenen Betrag dieses Umwandlungsproduktes.

Einige bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommene Abklingungskurven zeigten eine gute Übereinstimmung mit der von Curie und Danne gegebenen Formel für die Abklingung der β-Strahlung von induzierter Radiumaktivität. Es waren mithin die Bedingungen erfüllt, welche für die Gültigkeit dieser Formel nötig sind, d. h. die Drähte waren gesättigt aktiviert und die von W. Schmidt[1]) festgestellten weichen β-Strahlen des sonst „strahlenlosen“ Radium B, welche als Ursache für die Differenzen zwischen der berechneten und der beobachteten β-Strahlung angesehen werden, konnten bei der gebrauchten Anordnung nicht mehr zur Geltung kommen. Zum Vergleich mit den experimentellen Resultaten habe ich deshalb die von P. Gruner[2]) berechnete „Tabelle für die theoretische Abklingung der β-Strahlung von induzierter Radiumaktivität“ benutzt. Zugrunde gelegt sind hierbei die von Duane gegebenen Abklingungskonstanten und zwar für Radium B: $\lambda = 0{,}000538$; für Radium C: $\lambda = 0{,}000413$. Um mich bei jedem Versuche von der Übereinstimmung der Beobachtungen mit den theoretischen Berechnungen zu überzeugen, habe ich immer vor dem Erhitzen des aktivierten Körpers längere Zeit das Abklingen bei Zimmertemperatur beobachtet.

Der erste Erhitzungsversuch mit einem in ein Quarzrohr eingeschlossenen aktivierten Platindrahte sollte zugleich dazu dienen, festzustellen, ob das Zuschmelzen des Quarzröhrchens auf die Aktivität des Drahtes von Einfluß ist. Deshalb wurde der Draht, welcher drei Tage der Emanation ausgesetzt war, in das einerseits geschlossene Quarzrohr gesteckt, in die Aluminiumhülle H des Zerstreuungsgefäßes A gebracht und die Aktivität einige Zeit verfolgt. Dann wurde das Rohr auf etwa

1) W. Schmidt, Physik. Zeitschr. Januar 1906; Ann. d. Phys. 21. p. 609. 1906.

2) P. Gruner, Jahrb. d. Rad. 3. p. 2. 1906.

10 cm mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und zugeschmolzen. Die Feststellung der Aktivität nachher ergab nur den normalen Abfall in der inzwischen verstrichenen Zeit. Durch das Abschmelzen war also die Aktivität des Drahtes nicht geändert worden.

Nach dem Zuschmelzen wurde das Quarzrohr in einem kleinen, tiegelförmigen, elektrischen Ofen 30 Min. lang auf 1080° erhitzt. Die nachher gemessene Aktivität war jetzt gegen die aus der Abklingungsformel berechnete 9,9 Proz. kleiner. Diese Differenz verminderte sich dann in 40 Min. auf ungefähr 8 Proz.; eine Aktivität jedoch, wie sie sich aus derjenigen vor dem Erhitzen theoretisch berechnet, wurde nicht mehr beobachtet. Einige Werte aus diesem Versuch zeigt die Tab. I. Zwischen $t = 30$ und $t = 70$ Min. wurde das Quarzrohr abgeschmolzen; erhitzt wurde von $t = 90$ bis $t = 120$. Die nächstliegende Erklärung ist die, daß während des Erhitzens Radium C rascher abgeklungen ist als bei gewöhnlicher Temperatur, und daß auch Radium B in diesem Sinne beeinflußt wurde, jedoch das letztere in nicht ganz dem gleichen Maße; hieraus würde sich die allmähliche teilweise Annäherung der Aktivität an die aus der ursprünglichen berechnete erklären. Bronson, welcher auf gleiche Weise aktivierte Drähte erhitzte, gibt an, daß nach der Erhitzung die Halbwertszeit nie kürzer als 27 Min. sich ergeben habe, daß also eine dauernde Beschleunigung des Abklingens durch das Erwärmen nicht vorhanden ist. Diese Angabe wird durch den obigen Versuch dahin ergänzt, daß die Periode anfangs sogar eine etwas längere ist, was sich in der oben angegebenen Weise erklären läßt. Ich glaube aus diesem Versuch den Schluß ziehen zu dürfen, daß ein Temperatureinfluß vorhanden ist, daß sich derselbe aber auf die Erhitzungsdauer beschränkt.

In den folgenden Versuchen habe ich deshalb festzustellen gesucht, wie sich die induziert aktiven Körper *während* des Erhitzens verhalten. Zunächst wurden dünne, aktivierte Platindrähte mittels dickerer, nicht aktiver Drahtenden in enge Kaliglasröhren eingeschmolzen und über dem Aluminiumfenster L des Zerstreuungsgefäßes B durch einen hindurchgeschickten elektrischen Strom kräftig geglüht. Die mit dem optischen Pyrometer von Holborn und Kurlbaum annäherungsweise

Tabelle I.

Zeit in Min.	Aktivität in Volt/Min.	
	beob.	ber.
0	—	42,2
20	37,5	37,2
30	33,1	33,0
50	—	24,46
70	17,4	17,18
100	—	9,52
130	4,57	5,04
140	3,64	4,05
150	3,06	3,24
160	2,40	2,59
180	1,52	1,65
210	0,70	0,76
240	0,359	0,405

Tabelle II.
Hierzu Kurve Nr. I (p. 495).

Zeit in Min.	Aktivität in Volt/Min.	
	beob.	ber.
10	25,5	25,78
15	24,3	24,8
20	23,2	23,6
25	21,92	22,3
30	20,94	20,94
35	19,64	19,61
60	12,93	13,1
70	11,0	10,91
80	9,00	9,03
90	7,37	7,42
100	6,05	6,04
110	4,86	4,91
120	3,88	3,99
130	3,27	3,20
140	2,51	2,54
150	2,00	2,06

bestimmte Temperatur betrug zwischen 1100° und 1300° C. Die Abklingung eines so eingeschmolzenen nicht geglühten Drahtes bei Zimmertemperatur zeigt die Tab. II und die Kurve I. In der graphischen Darstellung sind die Aktivitäten in Volt/Minute als Ordinaten, die zugehörigen Zeiten in Minuten als Abszissen eingetragen. Die beobachteten Aktivitäten sind mit Punkten, die aus der Abklingungsformel berechneten mit Kreuzen (×) verzeichnet. Wie man sieht, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung.

In den Tabb. III und IV und den zugehörigen Kurven II und III sind sodann zwei von den Versuchen dargestellt, bei welchen der aktivierte Draht durch den elektrischen Strom geglüht wurde. In beiden Versuchen ist das erste ungefähr halbstündige Erhitzen ohne merklichen Einfluß auf das Abklingen der Aktivität, dagegen stellt sich beim zweiten Erhitzen eine Differenz gegen die berechneten Werte heraus, welche wohl durch die Temperatursteigerung schon verursacht sein mag. Freilich ist bei dieser Versuchsart der dauernde Einfluß der erhöhten Temperatur auf die induzierte Aktivität

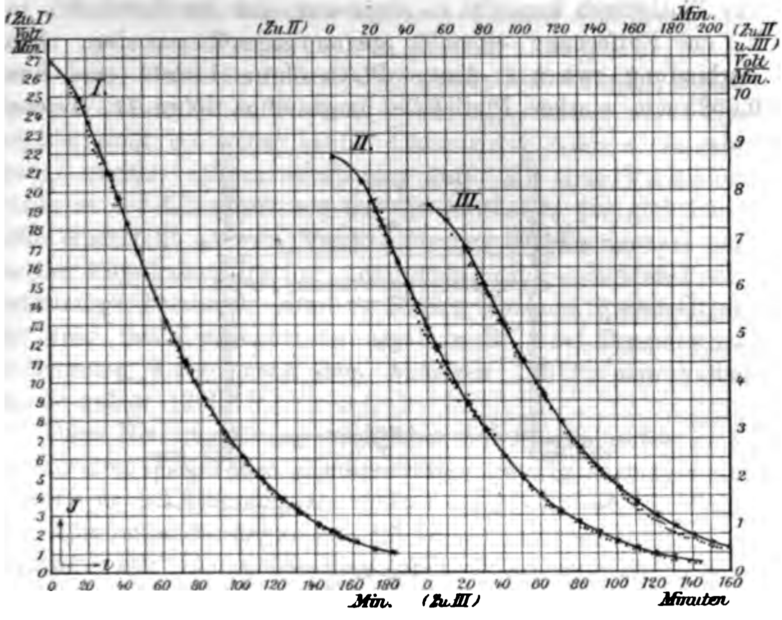
Tabelle III. Hierzu Kurve Nr. II (p. 495).

Zeit in Minuten	Aktivität J		Temperatur des Drahtes in ° C.
	beobachtet	berechnet	
15	8,21	8,21	15
20	7,83	7,83	15
25	7,45	7,41	15
30	7,00	6,96	15
45	5,44	5,59	15
50	4,93	5,15	15
60	4,14	4,34	1050
70	3,60	3,62	1050
80	3,03	2,99	1050
90	2,46	2,459	15
100	2,00	2,007	15
110	1,56	1,63	1150
120	1,28	1,319	1150
130	0,95	1,06	1150
140	0,74	0,85	1150
150	0,61	0,68	1150
170	0,36	0,43	15

Tabelle IV. Hierzu Kurve Nr. III (p. 495).

Zeit in Minuten	Aktivität J		Temperatur des Drahtes in ° C.
	beobachtet	berechnet	
20	6,74	6,77	17
25	6,43	6,46	17
30	5,93	6,02	17
35	5,54	5,67	17
40	5,13	5,22	17
50	4,41	4,46	17
60	3,81	3,76	1200
70	3,13	3,13	1200
80	2,56	2,59	1200
90	2,02	2,13	17
100	1,73	1,74	17
110	1,34	1,41	1250
120	1,02	1,14	1250
130	0,79	0,93	17
140	0,66	0,74	17
150	0,49	0,59	17
160	0,37	0,47	17

nicht sichergestellt, denn durch das Glühen des Drahtes wird das Radium B und C möglichenfalls weggetrieben und setzt sich an den immerhin kühleren Wänden des engen Glasröhrchens fest.



Kurven Nr. I—III.

Man kann deshalb aus diesen letzten Versuchen nur entnehmen, daß der Einfluß der hohen Temperatur auf die induzierte Aktivität kein momentaner ist, sondern daß seine Größe von der Erhitzungsdauer abhängt.

III. Versuche mit induzierter Radiumaktivität.

Nach dem Ergebnis der bisherigen Versuche schien es mir unerläßlich, die Heizvorrichtung so anzuordnen, daß nicht nur der aktivierte Draht, sondern auch das ihn umgebende Quarzrohr überall auf gleiche Temperatur erhitzt werden konnte, um Destillation der aktiven Substanz zu vermeiden, und daß ferner die Beobachtung der Aktivität während des Heizens stattfinden konnte. Ich habe deshalb die folgende Anordnung getroffen.

Zwei 1,5 mm starke, 5 × 10 cm große Messingbleche M_1 und M_2 (Fig. 2) wurden durch Glimmer und Asbest isoliert auf ein 8 mm starkes Eisenstück E in 13 cm Entfernung festgeschraubt. In M_1 und M_2 war je eine 2 cm lange Röhre (R) aus Platinblech konaxial so eingesetzt, daß die Rohrenden in 9,5 cm Entfernung einander genau gegenüberstanden. Die Verbindung zwischen diesen Platinröhren bildete eine aus 0,0025 mm starker Platinfolie hergestellte Röhre Pt, welche

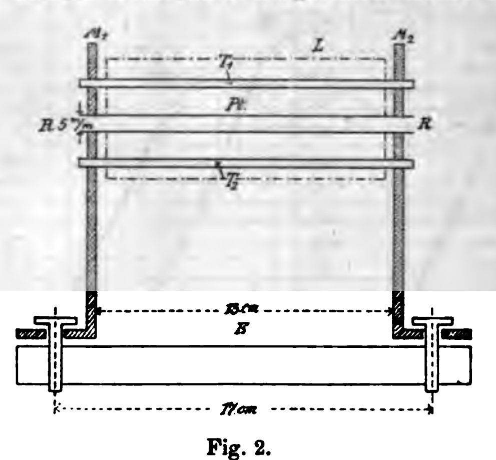


Fig. 2.

mit Platindraht auf R festgebunden war. Da die Folie im ganzen Querschnitt des Rohres Pt doppelt lag, so bot dieses dem elektrischen Strom an allen Stellen den gleichen Widerstand und wurde deshalb auch durch ihn gleichmäßig erwärmt, zumal auch die Ableitung der Wärme nach den Messingblechen M_1 und M_2 über die Röhren R infolge des schlechten Wärmeleitungsvermögens des Platins gering war. In dieses Folienrohr sollten die zu untersuchenden Körper gelegt werden. Um sie zu tragen und um ein starkes Durchbiegen der Folie beim Glühen zu verhindern, ruhte Pt auf sechs 0,05 mm starken Platindrähten, welche zwischen den Tonröhren T ausgespannt waren. Zur Verhütung von Wärmeverlust durch Luftströmung und von hierdurch verursachten Temperaturschwankungen wurde über dem Folienrohr zwischen den innen mit Asbest verkleideten Messingblechen M_1 und M_2 eine Hülle aus Asbest angebracht. Diese hatte jedoch oben drei kleine

Öffnungen, um während des Erhitzens aus dem Asbest freiwerdende Dämpfe abziehen zu lassen, damit diese nicht auf das Quarzrohr einwirken konnten, in welchem sich der zu untersuchende Körper befand.

Die Temperaturmessung konnte bei dieser Anordnung mit einem optischen Pyrometer von Holborn und Kurlbaum geschehen. Denn das 9,5 cm lange glühende Folienrohr, dessen obere Wandung beim Erhitzen in der Mitte immer etwas einknickte, stellt bei seiner kleinen Öffnung von 5 mm einen sehr guten, absolut schwarzen Körper dar. Mit dem Pyrometer wurde in der Längsrichtung auf die Innenseite der glühenden Folie eingestellt und die Temperatur aus der Stromstärke der von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Pyrometerlampe bestimmt. Der stationäre Zustand dieses Ofens war sehr rasch erreicht; so ergab z. B. eine Temperaturbestimmung 3 Min. nach dem Anheizen 1191°, eine halbe Stunde später 1200° C.

Diese Heizvorrichtung wurde über dem Aluminiumfenster *L* des Zerstreuungsgefäßes *B* aufgestellt. Die Fig. 2 zeigt diese Stellung nach Entfernung der Schutzhülle aus Asbest von oben; das Aluminiumfenster *L* ist mit unterbrochener Linie gezeichnet. Der zu untersuchende aktive Körper lag, in ein Quarzrohr eingeschlossen, in der Mitte des Folienrohres *Pt*, die Strahlen mußten also, bevor sie in *B* ionisierend wirken konnten, zuerst durch das dünnwandige Quarzrohr, die Platinfolie und die Aluminiumfolie hindurchdringen.

Ehe jedoch dieser Ofen dazu benutzt werden durfte, die Aktivität während des Erhitzens zu bestimmen, war festzustellen, ob er für sich allein, ohne daß in dem Quarzrohre sich ein aktivierter Draht befand, beim Glühen die Ionisation in dem darunter befindlichen Gefäß *B* beeinflußte, sie erhöhte oder verminderte. Ersteres konnte der Fall sein durch Aussendung von Kathodenstrahlen, letzteres dadurch, daß die Luft in *B* während des Glühens der Folie sich ebenfalls merklich erwärmte. Bei einer Reihe von diesbezüglichen Versuchen ließ sich jedoch weder eine Zu- noch Abnahme der Ionisation feststellen.

Wenn eine Änderung der natürlichen Luftleitfähigkeit nicht zu konstatieren war, so konnte dies seinen Grund vielleicht

auch darin haben, daß dieselbe zu klein war. Deshalb machte ich auch einige Versuche mit aktiven Körpern, welche die Luft in B ionisierten, ohne selbst erhitzt zu werden, während die Platinfolie zum kräftigen Glühen gebracht wurde. Die Wirkung der Kathodenstrahlen hätte sich geltend machen müssen in einer raschen relativen Zunahme der Aktivität nach Beginn des Glühens und einer ziemlich plötzlichen Abnahme nach Beendigung desselben, während die Erwärmung der Luft umgekehrt zuerst eine allmähliche Abnahme, beim Abkühlen dann eine langsame Zunahme der beobachteten Aktivität verursacht hätte. Beides wurde jedoch nicht beobachtet.

In den Tabb. V—VII und den zugehörigen Kurven IV—VI sind drei Versuche wiedergegeben, bei welchen in Quarzröhren eingeschlossene aktivierte Drähte in dieser Weise erhitzt wurden. In den Kurven sind die Zeiten als Abszissen, die Logarithmen der Aktivitäten als Ordinaten eingetragen; die beobachteten Werte sind wiederum mit Punkten, die aus der Abklingungsformel berechneten mit Kreuzen verzeichnet.

Bei dem ersten dieser Versuche (Tab. V; Kurve IV) wurde der aktivierte Platindraht nach dem Zuschmelzen des Quarzrohres zunächst 30 Min. lang bei Zimmertemperatur beobachtet, die Messungen begannen 40 Min. nach Entfernung des Drahtes aus der Emanation. Diese Beobachtungen ergeben eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus der Abklingungsformel berechneten Werten. Der größte Unterschied zwischen Berechnung und Beobachtung ergibt sich für $t = 60$ Min. mit 1,05 Proz., während er bei den übrigen Punkten weit geringer blieb. Zur Zeit 71 wurde das Folienrohr mit 17 Amp. auf 1110° C. erhitzt. Die Abnahme der Aktivität ist von jetzt an eine merklich raschere; um 75 wurden beobachtet 36,8 Volt/Minute gegen 41,2 Volt/Minute bei normalem Abfall; der Unterschied beträgt 10,7 Proz., zur Zeit 80 ist er auf 17,5 Proz., um 90 auf 21,3 Proz. angewachsen. Von jetzt an ist die Abklingung des erhitzten Drahtes nur sehr wenig rascher als die berechnete normale; die beiden Kurven verlaufen nahezu parallel, wie auch aus der letzten Spalte der Tab. V hervorgeht, welche die Differenz der Logarithmen der beobachteten und der berechneten Aktivität, also den Abstand der logarithmischen Kurven enthält, gemessen auf der Ordinaten-

se. Die Halbwertszeit des erhitzten Drahtes ist zwischen
und 110 gleich 30 Min. gegen 34 Min. beim normalen Ab-
Zur Zeit $t = 115$ wurde das Erhitzen unterbrochen; die
ıahme der Aktivität bei Zimmertemperatur ist jetzt nicht
ır eine raschere, als sich aus der Berechnung ergibt, sondern
ar eine langsamere. Der Unterschied zwischen den beob-
teten und berechneten Werten vermindert sich von 23 Proz.
16 Proz. zur Zeit $t = 160$; auffallend ist die sehr rasche
ıäherung der beiden Kurven zwischen 130 und 140, infolge-
sen die Differenz in dieser Zeit von 21,5 Proz. bis 17,6 Proz.
immt. Wurde hierauf von $t = 163$ an nochmals auf 1130° C.
itzt, so nahm die Aktivität wieder rascher ab; die Halb-
tszeit beträgt 27,5 Min. gegen 29 bei dem normalen Ab-
ıgen. Die Differenz wächst auf 24,5 Proz. an, um nach
hören des Erhitzens sich wieder etwas zu vermindern.

Tabelle V.

Hierzu Kurve Nr. IV (p. 503).

t	Aktivität J		Temperatur in ° C.	Differenz in Proz.	log J		lJ (beob.) $-lJ$ (ber.)
	beob.	ber.			beob.	ber.	
	79,2	79,1	17	0,13	2,899	2,898	+0,001
	73,2	73,2	17	0,00	2,865	2,865	+0,00
	67,1	67,5	17	0,59	2,8267	2,829	+0,0023
	62,04	62,05	17	0,01	2,7917	2,7927	+0,00
	56,25	56,85	17	1,05	2,75	2,755	+0,005
	46,33	46,33	17	0,00	2,6659	2,6659	+0,00
	32,45	39,2	1110	17,5	2,5112	2,5933	−0,0821
	25,35	32,23	1110	21,3	2,4043	2,5083	−0,1040
	20,44	26,27	1110	22,2	2,3105	2,4195	−0,1090
	16,53	21,34	1110	22,6	2,2183	2,3292	−0,1104
	13,60	17,27	17	21,3	2,1335	2,2373	−0,1038
	10,75	13,70	17	21,5	2,0314	2,1367	−0,1053
	9,20	11,17	17	17,6	1,9638	2,048	−0,0842
	7,42	8,94	17	17,1	1,8704	1,9513	−0,0809
	6,00	7,15	17	16,1	1,7782	1,8543	−0,0761
	4,52	5,695	1130	20,6	1,6551	1,7555	−0,1004
	3,42	4,53	1130	24,5	1,534	1,6561	−0,1221
	0,85	1,117	17	23,9	0,929	1,048	−0,119

Entsprechend sind die Ergebnisse des folgenden in Tab. VI und Kurve V dargestellten Versuches. Der in ein Quarzrohr eingeschlossene aktivierte Platindraht wurde 35 Min. nach der Entfernung aus der Emanation erstmals gemessen und seine Abklingung bei Zimmertemperatur 50 Min. lang verfolgt. Eine gute Übereinstimmung der Beobachtungen mit den Berechnungen ist wiederum vorhanden; die maximalen Abweichungen von 1,7 und 1,6 Proz. erscheinen nicht verursacht durch eine andere Abklingungszeit der Aktivität des Drahtes, da alle übrigen der beobachteten Werte den berechneten auf etwa 0,5 Proz. nahe kommen.

Tabelle VI.

Hierzu Kurve Nr. V (p. 503).

Zeit	Aktivität J		Temperatur in °C.	Differenz in Proz.	log J		$l\,J$ (beob.) $-l\,J$ (ber.)
	beob.	ber.			beob.	ber.	
35	33,2	33,15	17	0,15	2,5211	2,5205	+0,0006
40	30,81	30,81	17	0,00	2,4887	2,4887	+0,00
45	29,00	28,52	17	1,7	2,4624	2,4552	+0,0072
50	26,4	26,3	17	0,38	2,4216	2,420	+0,0016
55	24,6	24,2	17	1,65	2,3909	2,3838	+0,0071
60	22,2	22,15	17	0,24	2,3464	2,3455	+0,0009
70	18,6	18,47	17	0,70	2,2695	2,2667	+0,0028
80	15,3	15,27	17	0,19	2,1847	2,1838	+0,0009
90	10,13	12,54	1200	19,2	2,0056	2,0976	−0,092
95	9,06	11,3	1200	19,9	1,9572	2,0531	−0,0959
100	7,56	10,24	1200	26,5	1,8785	2,0103	−0,1318
105	6,48	9,18	1200	29,4	1,8096	1,9628	−0,1512
110	5,68	8,31	1200	31,3	1,7544	1,9196	−0,1652
115	5,17	7,49	1200	31,1	1,7135	1,8745	−0,161
120	4,68	6,729	17	30,5	1,6703	1,828	−0,1577
130	3,78	5,418	17	30,2	1,5775	1,7338	−0,1562
140	3,03	4,35	17	30,4	1,4814	1,6386	−0,1573
150	2,50	3,485	17	28,2	1,3979	1,5422	−0,1443
160	1,837	2,786	1200	33,2	1,2641	1,445	−0,181
170	1,35	2,219	1200	39,2	1,1303	1,3462	−0,2159
180	1,025	1,768	1200	42,0	1,0107	1,2475	−0,2368
190	0,817	1,41	17	41,9	0,9122	1,150	−0,2378
200	0,646	1,10	17	40,9	0,8102	1,042	−0,2318
210	0,490	0,84	17	41,7	0,6902	0,9243	−0,2341
220	0,388	0,66	17	40,7	0,5888	0,8195	−0,2307

Von $t = 84$ an wurde 32 Min. lang auf 1200° C erhitzt. Wiederum war während der Einwirkung der hohen Temperatur das beobachtete Abklingen ein rascheres als das berechnete normale. Die Differenz wächst von 19,2 Proz. nach 6 Min. des Erhitzens auf 31,1 Proz. am Ende desselben an. Die Halbwertszeit während des Erhitzens ergibt sich gleich 25 Min., gegen 34 Min. beim normalen Abfall zu dieser Zeit.

Bei $t = 116$ wurde das Erhitzen unterbrochen. Während des Abkühlens und bei Zimmertemperatur ist das beobachtete Abklingen ein etwas langsameres als normalem Verhalten entsprechen würde. Die beobachtete und die berechnete Kurve nähern sich etwas, der prozentische Unterschied vermindert sich von 31,1 auf 28,2 Proz. Wurde dann von $t = 151$ an wiederum $^1/_2$ Stunde auf 1200° erhitzt, so zeigte der Draht während dieser 30 Min. eine raschere Abklingung; die beiden Kurven entfernen sich voneinander, der Unterschied der berechneten gegen die beobachtete Aktivität wächst von 28,2 Proz. auf 31,2 Proz. nach 4 Min. und auf 42 Proz. nach 30 Min. dauerndem Erhitzen auf 1200°. Die Halbwertszeit beträgt 24 Min gegen 31 Min. bei der berechneten Kurve. Nochmalige Beobachtung nach Beendigung des Erhitzens ergibt wieder den etwas langsameren Abfall der Aktivität, infolgedessen in 30 Min. die Differenz auf 40,7 Proz. abnimmt.

Der dritte in Tab. VII und Kurve VI wiedergegebene Versuch sollte dartun, ob längere Zeit nach dem Erhitzen die beobachtete Aktivität den theoretisch berechneten Wert wieder vollkommen erreicht, oder ob sie immer unterhalb desselben bleibt. Nachdem der aktivierte Draht von $t = 30$ bis $t = 54$ bei Zimmertemperatur beobachtet worden war, wurde er bis $t = 92$ auf 1475° C. erhitzt. Die Kurve der beobachteten Aktivität entfernt sich sehr stark von der berechneten. Die Halbwertszeit während des Erhitzens beträgt 18 Min. gegen 36,5 Min. bei normalem Abfall; infolgedessen wächst die Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten Werten bis auf 51 Proz. an. Durch die teilweise Erwärmung der Luft im Untersuchungsgefäß konnte die Ionisationsstärke höchstens um 1,6 Proz. vermindert sein. Wurde bei $t = 93$ das Erhitzen beendet, so war wieder die Abnahme der Aktivität eine langsamere; besonders stark zeigt sich dies Verhalten in der

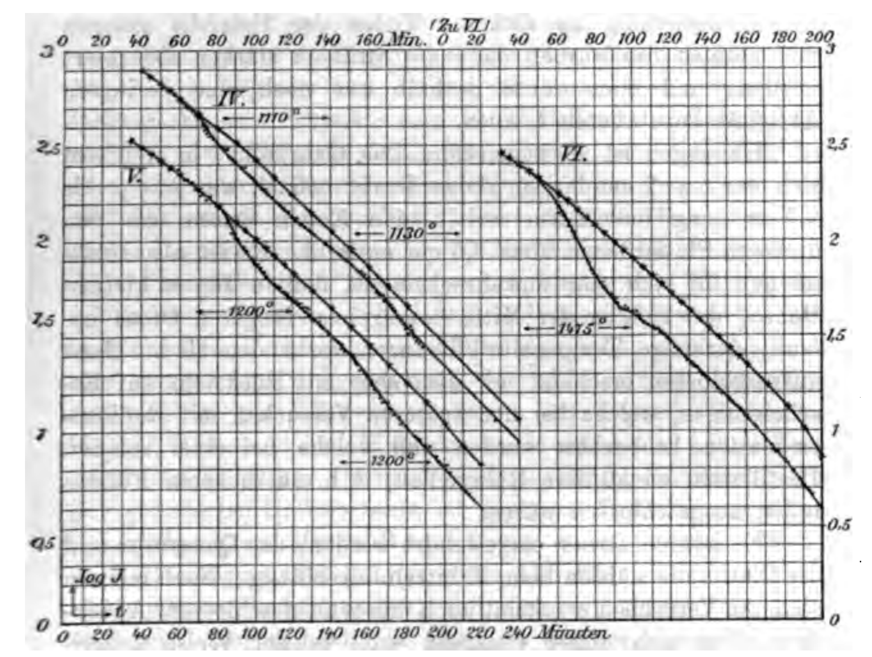
Tabelle VII.

Hierzu Kurve Nr. VI (p. 503).

Zeit	Aktivität J		Temperatur in ° C.	Differenz in Proz.	log J		$l\,J$ (beob.) $-l\,J$ (ber.)
	beob.	ber.			beob.	ber.	
30	27,72	27,62	18	+ 0,36	4428	4412	+0,0016
35	26,0	25,4	18	+ 2,36	4150	4048	+0,0102
40	23,98	24,0	18	− 0,29	3789	3802	+0,0013
45	22,18	22,2	18	− 0,09	3460	3464	+0,0004
50	20,42	20,48	18	− 0,29	3101	3113	−0,0012
60	15,15	17,25	1475	−12,2	1804	2368	−0,0564
65	12,75	15,78	1475	−19,4	1055	1981	−0,0936
70	10,1	14,40	1475	−29,9	0043	1584	−0,1541
75	8,56	13,10	1475	−34,6	9325	1173	−0,1848
80	6,57	11,8	1475	−44,3	8180	0719	−0,2539
85	5,61	10,8	1475	−48,0	750	0334	−0,2834
90	4,90	9,76	1475	−50,0	6915	9895	−0,2980
95	4,30	8,8	18	−51,1	6335	9445	−0,3110
100	4,17	7,96	18	−47,6	6201	9009	−0,2808
105	3,80	7,13	18	−46,7	5798	8531	−0,2733
110	3,42	6,47	18	−47,4	5341	8109	−0,2768
115	3,20	5,82	18	−45,1	5052	7649	−0,2597
120	2,87	5,24	18	−45,3	4579	7193	−0,2614
125	2,59	4,72	18	−45,2	4133	6739	−0,2606
130	2,32	4,22	18	−45,1	3655	6253	−0,2598
135	2,07	3,75	18	−44,8	3160	5740	−0,258
140	1,84	3,39	18	−45,7	2648	5302	−0,2654
145	1,64	3,00	18	−45,3	2148	4771	−0,2623
150	1,48	2,71	18	−45,4	1703	433	−0,2627
155	1,30	2,47	18	−47,3	1139	3927	−0,2788
160	1,17	2,17	18	−46,0	0682	3365	−0,2683
165	1,03	1,92	18	−46,3	0128	2833	−0,2705
170	0,88	1,728	18	−49,0	9445	2375	−0,2930
180	0,704	1,376	18	−48,7	8476	1386	−0,2910
190	0,504	1,02	18	−50,6	7024	0086	−0,3062
200	0,368	0,68	18	−45,8	5659	8325	−0,2666

Zeit direkt nach Beendigung des Erhitzens zwischen $t = 95$ und $t = 100$ und zwischen 110 und 115. Die beobachtete und die berechnete Abklingungskurve nähern sich bis zu ca. 46,5 Proz. Trotz langer Beobachtung ließ sich jedoch eine weitere nennenswerte Annäherung nicht feststellen; vielmehr

blieb die Aktivität des erhitzten Drahtes dauernd in diesem Betrage geringer als die aus der Anfangsaktivität theoretisch berechnete.



Kurven Nr. IV—VI.

Diese Versuche zeigen also übereinstimmend eine raschere Abnahme der induzierten Aktivität *während* des Erhitzens, während nach demselben die Abklingung sogar etwas langsamer verläuft, als bei normalen Verhältnissen. Die Angabe von Bronson, daß nach dem Erhitzen eines aktivierten Drahtes in einem Quarzrohr die Periode nie kürzer als 27 Min. sei, wird damit zwar bestätigt, nicht aber die Behauptung, daß die Temperatur keinen Einfluß auf die Aktivitätsabnahme ausübe.

Dieses langsamere Abklingen eines erhitzten aktivierten Körpers nach der Erhitzung konstatierten auch W. Mackower und S. Russ (Proc. Roy. Soc. Mai 1907).

Vielleicht wird man gegen die Versuche einwenden, es seien die beobachteten rascheren Aktivitätsabnahmen während

des Erhitzens nur darauf zurückzuführen, daß die aktiven Substanzen an die kühleren Stellen des vielleicht nicht überall gleich heißen Rohres destilliert seien. Da diese kühleren Stellen notwendig an dickeren Teilen der Heizfolie gelegen sein müßten, so würden dann die Strahlen stärker absorbiert werden, und man würde deshalb nur noch eine geringere Aktivität konstatieren können.

Hiergegen ist zu bemerken: Das Quarzrohr, in welchem sich der (ca. 2 cm lange) aktive Draht befand, war nur 2 bis 3,5 cm lang und 2 mm weit, seine Enden waren von den dickeren Platinröhren über 3,5 cm entfernt. Es ist also schon an und für sich sehr unwahrscheinlich, daß in diesem kleinen Rohre, das sich in der Mitte des dreimal längeren Ofens befand, derartige Temperaturdifferenzen vorhanden sind. Ganz ausgeschlossen erscheint mir dies aber mit Rücksicht auf Erscheinungen, welche bei den späteren Versuchen mit Radiumemanation beobachtet wurden und welche bei einer solchen Destillation an kühlere Rohrstellen, d. h. zu dickeren Folienteilen ausgeschlossen wären.

Es könnte ferner eingewendet werden, das Quarzrohr und die Platinfolie würden beim Erhitzen durchlässig. Nach meinen späteren Versuchen erscheint auch dieses ausgeschlossen. Außerdem hätte sich dieser Umstand wohl in der Weise äußern müssen, daß mehr Radium B sich verflüchtigt hätte, so daß nach der Erhitzung die Halbwertszeit hätte kürzer sein müssen. Beobachtet wurde jedoch eine etwas längere Periode.

Doch wie erklärt man sich dieses Resultat vom Standpunkt der Umwandlungstheorie aus? Auf den aktivierten Drähten befindet sich bei der langen Expositionsdauer von fünf und mehr Tagen in der Emanation des Radiums verhältnismäßig sehr wenig rasch abklingendes Radium A, dagegen hauptsächlich Radium B und C; zu Beginn des Erhitzens ist praktisch alles Radium A verschwunden.

Wäre durch das Erhitzen das strahlenlose Radium B allein in seiner Zerfallsgeschwindigkeit beeinflußt worden, so hätte sich bei rascherer Umwandlung desselben mehr Radium C bilden müssen; eine zeitweilige Zunahme der Aktivität oder doch eine langsamere Abnahme während des Erhitzens wäre zu beobachten gewesen. Wäre dagegen Radium C allein durch

die hohe Temperatur in seiner Umwandlung beschleunigt, so würde zwar die Aktivität während des Erhitzens rascher abnehmen; nachher jedoch würde, da jetzt mehr Radium B vorhanden ist, als dem Gleichgewichtszustande zwischen B und C entspricht, mehr Radium C gebildet, als gleichzeitig zerfällt. Die Abklingungszeit hätte gegen die normale eine wesentlich langsamere sein müssen, man hätte vielleicht sogar ein Anwachsen der Aktivität feststellen müssen, wie dies z. B. bei der β-Strahlenaktivität beobachtet wird, wenn nur kurze Zeit aktiviert wurde, bis schließlich der frühere Gleichgewichtszustand vollkommen erreicht worden wäre. Die beobachtete Aktivität müßte dann den theoretisch berechneten Wert wieder vollkommen erreichen. Daß während des Erhitzens bei den vorstehenden Versuchen die Aktivität rascher abnimmt, und nur eine geringe Verlangsamung des Abfalles nach demselben festzustellen ist, läßt sich vielleicht auf folgende Weise erklären: Radium B und C werden beide durch die hohen Temperaturen in ihrem Umwandlungsprozesse beschleunigt. Mit der geänderten Halbwertszeit ist auch das Verhältnis zwischen der vorhandenen Menge B und C ein etwas anderes. Wenn nach Beendigung des Erhitzens die Aktivität etwas langsamer abnimmt, so bedeutet dies, daß sich verhältnismäßig mehr Radium C umgewandelt hat als B, so daß der normale Gleichgewichtszustand erst nach einiger Zeit wieder erreicht wird.

Der Einfluß der Temperatur auf die beiden Umwandlungsprozesse nimmt zu mit der Höhe der Erhitzung, wie aus der Zusammenstellung in Tab. VIII hervorgeht. Er ist gering, aber doch schon vorhanden bei 1080° und wächst von da an ständig bis über 1400° hinaus.

Tabelle VIII.

Temperatur in ° C.	Unterschied in Prozenten nach Erhitzung während Minuten								
	10	15	20	25	30	35	40	50	60
1080	—	—	—	10	—	—	—	—	—
1110	17,5	—	21,3	—	22,2	—	22,6	—	—
1200	19,2	19,9	26,5	29,4	31,3	31,1	33,2	39,2	42
1475	19,4	29,9	34,6	44,3	48	50	51	—	—

Die Richtigkeit der dahingehenden Erklärung der Versuchsresultate, daß die Umwandlungsprozesse von Radium B und C beschleunigt werden, läßt sich hinsichtlich Radium C prüfen, wenn man einen Körper, auf welchem sich nur dieses Umwandlungsprodukt befindet, in der gleichen Weise erhitzt, wie zuvor die aktivierten Drähte.

Man wird vielleicht nach einer der von F. v. Lerch[1]) angegebenen Methoden Radium C auf einem Körper isolieren, den man dann in ein Quarzrohr einschließt. Berufliche Verpflichtungen erlaubten es mir leider nicht, diese Versuche ganz durchzuführen. Da Radium C sehr wenig durchdringende Strahlen aussendet, man außerdem nur einen Teil desselben aus der Lösung wieder erhalten kann, so muß die in Lösung gebrachte Aktivität zunächst eine sehr große sein; damit man dann auch einen möglichst großen Teil hiervon erhält, darf die Oberfläche des Körpers, auf welchen Radium C isoliert werden soll, nicht klein sein. Ich habe nach dieser Lerchschen Methode Radium C isoliert; es war jedoch die erhaltene Aktivität zu klein, um bei meiner Versuchsanordnung durch ein Quarzrohr und die Platinfolie hindurch genau meßbare Werte zu ergeben.

VI. Versuche mit Radiumemanation.

Kann man sich die Erscheinungen beim Erhitzen von aktivierten Drähten verhältnismäßig einfach erklären, weil nur zwei Umwandlungsprozesse zu berücksichtigen sind, so werden die Verhältnisse komplizierter, wenn mehr Umwandlungsprodukte des Radiums gleichzeitig erhitzt werden. Untersucht man das Abklingen der Radiumemanation, welche in einem Rohre eingeschlossen ist, so hat man vier Umwandlungsprodukte zu berücksichtigen, nämlich Radiumemanation, Radium A, Radium B und Radium C, von welchen im allgemeinen nur das letzte durch das bei meiner Versuchsanordnung die Emanation enthaltende Rohr hindurch noch wirksame Strahlen aussendet.

---

1) F. v. Lerch, Wiener Sitzungsber. 115. Abt. IIa. Febr. 1906.

Um Emanation in größerer Menge in ein kleines, in die Heizvorrichtung passendes Rohr zu sammeln, sollte ein 4 mm weites Quarzrohr in flüssige Luft getaucht werden, während an einer anderen Stelle des abgeschlossenen und evakuierten Raumes die Emanation abgebenden Radiumpräparate sich befinden. In den auf diese einfache Weise mit Emanation gefüllten Röhren zeigten sich jedoch nach dem Abschmelzen solche Mengen von Wasser, welches offenbar von den nicht absolut trockenen Radiumpräparaten herrühren mußte, daß beim Erhitzen das dünnwandige Quarzrohr gesprengt wurde. Ich habe deshalb zum Ansammeln und Trocknen der Emanation die folgende Anordnung getroffen:

Auf das Gefäß *A* (Fig. 3), in welchem sich etwa 35 mg Radium als Bromid und Silikat befanden, wurde mit Schliff

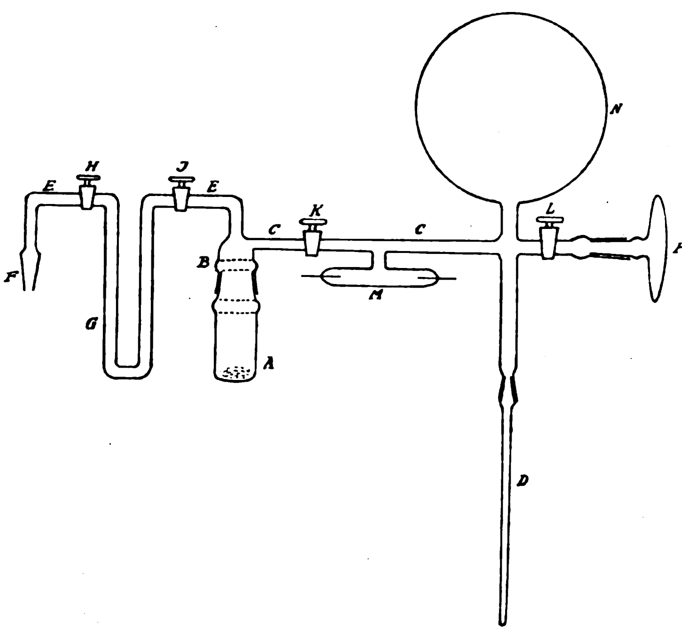


Fig. 3.

die Haube *B* aufgekittet. Von *B* führte das weite, durch den Hahn *K* von 5 mm Bohrung verschließbare Rohr *C* zu dem mittels Schliff eingekitteten 4 mm weiten Quarzrohr *D*. Das

ebenfalls von *B* ausgehende 6 mm weite Rohr *E* konnte mit dem Schliff *F* auf eine Gaedesche Quecksilberluftpumpe aufgesetzt werden. Bei dem mit dieser Pumpe rasch erreichbaren hohen Vakuum diffundiert die aus dem Radium gebildete Emanation sehr leicht in dem Gefäß und wird nicht mehr in so hohem Grade von dem Radium selbst absorbiert. Daß dieses letztere richtig ist, zeigte ein Versuch, bei welchem infolge mangelhafter Dichtung das Vakuum nicht erhalten blieb, die abgegebene und aufgefangene Emanationsmenge war sehr gering, verglichen mit derjenigen, welche sonst erhalten wurden, obwohl alle übrigen Verhältnisse die gleichen waren wie sonst. *M* ist eine einfache Entladungsröhre zur Beurteilung des vorhandenen Vakuums, *N* ein Ballon von 1 l Inhalt und *P* ein Gefäß mit P_2O_5. Mit dieser Anordnung wurde in der folgenden Weise verfahren.

Schon vor Beginn und während des Evakuierens tauchte das U-Rohr *G* in ein Gefäß mit flüssiger Luft, um ein Entweichen der vorhandenen Emanation nach der Pumpe hin zu verhindern. Als die Entladungen in *M* dann ein genügend hohes Vakuum anzeigten, wurden die Hähne *H* und *L* geschlossen, die flüssige Luft von *G* entfernt und *D* hiermit gekühlt; die in *G* vorhandene Emanation wanderte infolgedessen nach *D* hinüber. Als *G* nicht mehr leuchtete, konnte auch der Hahn *J* geschlossen werden. Das Quarzrohr *D* blieb dann mehrere Tage in flüssige Luft eingetaucht stehen zur Ansammlung der aus dem Radium sich bildenden Emanation. Um dann die Feuchtigkeit zu entfernen, wurde *K* geschlossen, *D* aus der flüssigen Luft herausgehoben und der Hahn *L* geöffnet. Die bei der Erwärmung aus *D* herausdiffundierende Emanation stand jetzt samt der vorhandenen Feuchtigkeit mit dem in *P* befindlichen P_2O_5 in Verbindung, welches anfänglich ziemlich stark leuchtete, wohl anzeigend, daß die von P_2O_5 angezogene Feuchtigkeit die Emanation mit sich riß. Nach etwa einer Stunde jedoch hatte das Leuchten von *P* aufgehört, die Emanation hatte sich gleichmäßig im ganzen Raume verbreitet, war also in der Hauptsache in dem gegen die übrigen Teile sehr großen Ballon *N*, während in dem kleinen Raum von *P*, der nach mehreren Stunden wieder abgeschlossen wurde, sich nur wenig Emanation befand, so daß nur wenig der gesamten

Emanationsmenge verloren ging. Nachdem L geschlossen war, wurde die Emanation wieder durch flüssige Luft in D kondensiert. Nach einigen Stunden wurde dann von D, dessen unterster Teil noch in flüssige Luft eintauchte, während der übrige Teil ziemlich warm war, ein ca. 5 cm langes Rohrstück abgeschmolzen. In diesen Röhren, welche sehr viel Emanation enthielten, zeigte sich nicht mehr die geringste Spur von Feuchtigkeit, während bei vorhergehenden Versuchen ohne Trockeneinrichtung deutlich sichtbare Wassertropfen eingeschlossen waren.

Das auf diese Weise mit Emanation gefüllte Quarzrohr wurde, einmal in den Folienofen gebracht, während der ganzen Dauer der Untersuchung ungeändert in demselben gelassen. Die von ihm verursachte Ionisation rührt, wie bei den Versuchen mit Radium B und Radium C, nur von den härteren β- und γ-Strahlen her, welche von Radium C allein ausgesandt werden. Die Aktivität ist also der jeweils vorhandenen Menge dieses Produktes proportional.

Da bei den ersten Versuchen mit Emanation die in dem abgeschmolzenen Quarzrohre befindliche Flüssigkeit dieses gesprengt hatte, und durch die entweichende Emanation das Untersuchungsgefäß B infiziert worden war, mußte die Versuchsanordnung etwas geändert werden. Es war bei den folgenden Versuchen die zu messende Aktivität ziemlich stark, außerdem noch ihr Abklingen nach dem Zerfallsgesetze der Emanation ein sehr langsames. Deshalb konnten die Messungen gut nur mit dem einen Zerstreuungsgefäß A ausgeführt werden, das ebenfalls ein Aluminiumfenster L erhielt. Um die Wärmestrahlen des glühenden Heizrohres von A abzuhalten, wurde über L, von A isoliert, ein 4 mm starker Bleischirm mit einem entsprechenden, mit dünner Aluminiumfolie versehenen Ausschnitt angebracht.

Um die natürliche Leitfähigkeit der Luft zu bestimmen, mußte der ganze Ofen mit dem darin liegenden Emanationsrohre entfernt werden können. Es bot keine Schwierigkeiten, ihn nachher stets wieder an dieselbe Stelle zu bringen. Infolge der natürlichen Luftleitfähigkeit war eine Aufladung von 0,72 Volt/Minute vorhanden, ein Wert, der gegen die unter-

suchten sehr großen Aktivitäten von meist über 100 Volt/Minute als sehr klein bezeichnet werden kann.

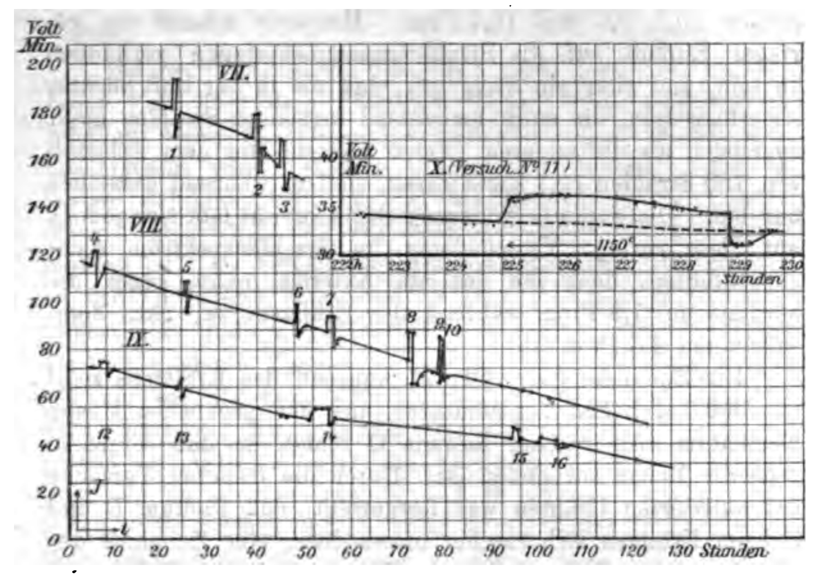
In der Tab. IX habe ich die ersten 16 Versuche zusammengestellt, bei welchen mit Emanation gefüllte Quarzröhren erhitzt wurden. Die Versuche sind nach ihrer zeitlichen Aufeinanderfolge geordnet. Zu den Versuchen 1—3 diente das erste Quarzrohr, welches infolge der eingeschlossenen Feuchtigkeit bei Beginn des vierten Erhitzens gesprengt wurde, zu den Versuchen 4—11 diente ein zweites, zu 12—16 ein drittes derartiges Emanationsrohr. Diese Versuche sind in den Kurven VII, VIII und IX zur Darstellung gebracht. Kurve X gibt den Versuch 11 wieder, welcher nicht in VIII eingetragen wurde, weil vor demselben eine Änderung mit der Aufstellung des Ofens vorgenommen werden mußte.

Tabelle IX.

Versuch Nr.	Erhitzungs-		Aktivität in Volt/Minute					
	Grad	Dauer (Minuten)	*vor* der Erhitzung	*während* der Erhitzung	Zunahme in Proz.	*nach* der Erhitzung	Abnahme in Proz.	wieder normal
1	1050	30	182	195,5	7,7	170	6,7	180
2	1200	40	168,7	178,0	5,6	156	7,6	167
3	1160	18	157,0	169,0	7,6	148	7,5	156
4	1049	45	116,7	121,8	4,5	107	8,3	114,7
5	800	25	103,7	109	5	97	8,1	103
6	1020	28	92,3	96,1	4	87	4,3	90
7	1159	70	87,0	92,8	8,7	82,3	5,8	86
8	1245	100	76,0	87,3	16,3	66,1	12	72,0
9	1278	20	69,8	85,1	21,9	67,8	3,1	[1]
10	1290	15	[1]	84,1	20,5	68,0	3,4	70,4
11	1150	230	33	36	9,1	31,2	5,5	32,4
12	675	130	73,0	74,2	1,7	69	5,5	71,8
13	912	120	65	67,2	3,4	61,6	3,4	63,8
14	1266	210	52,0	55,8	7,3	49,5	4,8	51,8
15	1300	75	43,2	47,2	9,3	40,8	3,1	42,1
16	1300	245	40,6	42,2	3,0	39,5	1,8	40,0

1) Da Versuch 10 unmittelbar auf 9 folgte, so ist bei 9 die letzte, bei 10 die erste Spalte der Aktivität nicht ausgefüllt.

Diese Erhitzungsversuche zeigten übereinstimmend die folgende Erscheinung: Mit Beginn der Erwärmung stellt sich ein sehr rasches Anwachsen der Aktivität um mehrere Prozent ein. Eine vollkommene Gesetzmäßigkeit zwischen der Größe dieses Anstieges und der Höhe der Temperatur ließ sich nicht feststellen; es scheinen hierbei noch unbekannte Faktoren mitzuwirken. Auch bei langem Erhitzen von mehreren Stunden (es wurde bis zu 4 Stunden erhitzt) bleibt die Aktivität größer, als sie vorher bei Zimmertemperatur war. Nach Beendigung



Kurven Nr. VII—X.

des Erhitzens nimmt die Aktivität wieder rasch ab bis auf den normalen Wert bzw. auch einige Prozente unter den normalen Wert. Vollkommene Erholung von diesem Zustand geringerer Aktivität tritt dann in ungefähr einer Stunde ein, welch letztere Beobachtung schon W. Makower gemacht hat, (Proc. Roy. Soc. März 1906.)

Um festzustellen, ob diese Erscheinung nur auf einer Änderung im Verhältnis der verschiedenen Strahlenarten beruhe, legte ich mehrere Metallfilter, gewöhnlich ein Nickel- und ein Bleiblech, auf den Ausschnitt in dem über dem Unter-

suchungsgefäß isoliert aufgestellten 4 mm starken Bleischirm (s. p. 509 oben). Es ergab sich jedoch, daß das Verhältnis der verschiedenen Strahlenarten ziemlich ungeändert blieb; ziemlich genau gilt dies immer für den Nickelblechschirm, während die durch das Blei hindurchgehenden Strahlen etwas weniger, oft gar nicht an Intensität zunahmen. Es war z. B. beim Versuch 14 der das Nickelblech durchdringende Strahlenanteil vor, während und nach dem Erhitzen 31,6 bzw. 30,7 und 30,9 Proz.; für den Bleischirm waren die entsprechenden Zahlen 10,7, 9,6 und 10,7 Proz. Hiernach scheint ein geringer Einfluß auf die Strahlenzusammensetzung vorhanden zu sein, und zwar ein derartiger, daß die in der Luft leichter absorbierbaren, die stark ionisierend wirkenden Strahlen mehr zunehmen als die anderen. Denn während vor dem Erhitzen von 100 Strahlen 10,7 harte waren, sind es während desselben nur 9,6. Die gesamte Änderung der Aktivität läßt sich jedoch auf diese geringe Verschiebung im Strahlenspektrum nicht zurückführen; denn die gesamte Aktivität nahm gegen die normale um 7,8 Proz. während des Erhitzens zu, nach demselben um 4,8 Proz. ab.

Die Zunahme der Aktivität während des Erhitzens zeigt an, daß bei hohen Temperaturen aus der gegebenen Menge Emanation sich rascher Radium C bildet, so daß dieses in größerer Menge vorhanden ist. Durch die früheren Versuche mit aktivierten Drähten war festgestellt, daß Radium B und C beim Erhitzen sich rascher umwandeln; eine Zunahme der Aktivität tritt hierdurch jedoch nicht ein. Es muß also noch ein früheres Produkt als Radium B beeinflußt werden, Radium A oder die Emanation. Würde nun Radium A allein in seiner Umwandlung beschleunigt, die Emanation aber nicht, so könnte eine Zunahme der Aktivität nur kurze Zeit bestehen bleiben, bei langem Erhitzen müßte die frühere Aktivität sich wieder einstellen; denn wenn das anfangs vorhandene Radium A aufgebraucht ist, kann nur noch so viel zerfallen und zur Bildung von Radium C Veranlassung geben, als aus der mit ungeänderter Geschwindigkeit sich umwandelnden Emanation gebildet wird. Nach dem Abkühlen würde bei dem jetzt wieder langsameren Zerfall aus dem anfangs nur in geringer Menge vorhandenen Radium A sich nur weniger Radium C bilden

können; es muß eine Verarmung von C, eine zeitweise Aktivitätsabnahme eintreten; später jedoch wird der normale Wert

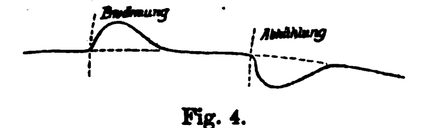


Fig. 4.

wieder vollkommen erreicht. Man hätte also bei genügend langer Erhitzung eine Kurve der vorstehenden Art zu erwarten.

Bei den vorstehenden Versuchen blieb jedoch die Aktivität lange Zeit über dem normalen Werte. Dies erscheint nur möglich, wenn die Emanation selbst in ihrer Umwandlung beschleunigt wird. Hierfür würde auch sprechen, daß bei langer Erhitzung eine geringe Annäherung an die normale Kurve festzustellen war, wie auch in Kurve X deutlich zu bemerken ist. Es bildet sich infolgedessen rascher Radium *C*, so daß für höhere Temperaturen einer gewissen Menge Emanation mehr Radium C entspricht; daher ist die Aktivität größer als bei niederen Temperaturen. Sie kann so lange größer bleiben, bis die neue Abklingungskurve der Emanation die alte schneidet. Mit dem Abkühlen muß auch hier ein Herabsinken der Aktivität unter den normalen Wert eintreten, da jetzt die Zwischenprodukte A und B wieder langsamer zerfallen, von welchen jedoch anfangs nur wenig vorhanden ist. Man beobachtet infolgedessen zunächst kurze Zeit das Abklingen von Radium C, bis wieder neues gebildet wird. Solange der frühere Gleichgewichtszustand zwischen den Zerfallsprodukten noch nicht sich eingestellt hat, wächst die Aktivität an; ist dieser erreicht, so ist das weitere Abklingen wieder ganz das normale.

Die Versuchsresultate stehen in vollkommener Übereinstimmung mit den Beobachtungen von W. Makower[1]), welcher die Abnahme der Aktivität nach dem Erhitzen und die vollkommene Erholung nach zirka einer Stunde feststellte; denn es ist anzunehmen, daß auch er die von mir beobachtete Zu-

1) W. Makower, Proc. Roy. Soc. März 1906.

nahme der Aktivität während der Erhitzung hätte konstatieren können, wenn es ihm möglich gewesen wäre, während dieser Zeit zu messen. Auch mit den von Makower und S. Russ[1]) neuerdings veröffentlichten Untersuchungen stehen meine Versuchsresultate im Einklang; bei diesen Versuchen wurde Radiumemanation während mehrerer Tage erhitzt. Zur Aktivitätsmessung wurde das Emanationsrohr aus dem Ofen genommen, rasch zum Untersuchungsgefäß gebracht und nach der Messung sofort wieder erhitzt. Beobachtet wurde immer eine Aktivität, die geringer war, als ohne vorausgegangene Erhitzung. Bei Zimmertemperatur wurde dann nach einiger Zeit wieder der normale Wert der Aktivität erreicht. Es entsprechen diese Beobachtungen der von mir festgestellten raschen Änderung der Aktitvität nach Beendigung der Erhitzung. Das Verhalten der Emanation während des Erhitzens beobachteten Makower und Russ nicht.

Bronson[2]) hingegen erhitzte bei seinen neueren Versuchen in einem Quarzrohr ein Körnchen Radium selbst. Bei Erklärung seiner Versuchsresultate sind also im ganzen fünf Umwandlungen zu berücksichtigen. Bei der gewählten Versuchsanordnung konnten nur die ganz harten Strahlen ionisierend wirken, da zwischen dem Quarzröhrchen und dem Untersuchungsgefäß der elektrische Ofen und ein Bleischirm sich befand. Bronson verfolgte das Verhalten der aktiven Körper auch während des Erhitzens und fand, daß eine Beeinflussung der Aktivität nicht zu beobachten ist. Auch bei meinen Versuchen hat sich, wie oben ausgeführt wurde, eine kaum merkliche Änderung der Ionisationsstärke ergeben, wenn nur mit ganz harten Strahlen gemessen wurde, d. h. mit solchen, welche, wie bei Bronson, einen Bleischirm durchdrungen hatten. Es ändert sich bei der Erhitzung besonders stark die Intensität der weicheren Strahlung, und diese konnte bei der Bronsonschen Anordnung nicht beobachtet werden. Zum gleichen Ergebnis wie Bronson gelangte auch H. W. Schmidt[3]) auf Grund seiner neuesten Versuche. Es scheint

1) W. Makower u. S. Russ, Proc. Roy. Soc. Mai 1907.
2) L. Bronson, Amer. Journ. Jan. 1907.
3) H. W. Schmidt, Physik. Zeitschr. 15. Februar 1908.

dieser Schluß jedoch nach den Nachprüfungen von Makower und Russ[1]) nicht ganz einwandsfrei.

Gegen den aus den Beobachtungen gezogenen Schluß, daß die radioaktiven Umwandlungen durch das Erhitzen beeinflußt werden, kann der Einwand erhoben werden, es könne eine Zunahme der Aktivität des Emanationsrohres beim Erhitzen ihren Grund auch darin haben, daß das heiße Quarzrohr für Strahlen leichter durchlässig ist, oder daß aktive Stoffe durch den heißen Quarz leicht hindurchdiffundieren, oder daß endlich die aktiven Stoffe in dem Quarzrohr an die vielleicht kühleren und durch das Abschmelzen dünnwandigeren Enden des Rohres destillieren.

Den ersten Einwand, die Änderung der Durchlässigkeit des Quarzes durch Temperaturänderung, habe ich in der folgenden Weise geprüft.

Ein 2 cm weites Quarzrohr wurde mit einem Band aus Platinfolie umwickelt, so daß es durch den elektrischen Strom erhitzt werden konnte; durch dieses Quarzrohr führte ein ca. 7 mm weites Rohr aus Aluminiumfolie, in dem sich das Emanationsrohr befand. Dieses konnte durch einen kräftigen Luftstrom auf niederer Temperatur gehalten werden, auch

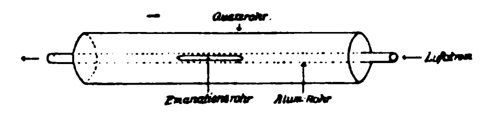


Fig. 5.

wenn das äußere Quarzrohr stark erhitzt wurde. Daß das Quarzrohr auch in seiner ganzen Masse die hohe Temperatur annahm, wurde mittels eines Thermoelementes festgestellt, dessen Lötstelle an die innere Wandung des Quarzrohres angelegt wurde, und welches eine Temperatur von 830° anzeigte. Wenn der Quarz bei erhöhter Temperatur für Radiumstrahlen leichter durchdringbar wäre, so hätte ich bei dieser Versuchsanordnung eine Erhöhung der Ionisation feststellen müssen, obwohl das Emanationsrohr nicht erhitzt wurde. Für die

1) W. Makower u. S. Russ, Physik. Zeitschr. 15. April 1908.

beobachtete Ionisation war es jedoch vollkommen gleichgültig, ob das äußere Quarzrohr erhitzt wurde oder nicht. Legte ich jedoch das Emanationsrohr (unter Weglassung der Aluminiumröhre) in das weitere Quarzrohr, so zeigte sich beim Erhitzen wieder die Zunahme der Aktivität. Es ergab sich aus diesen Versuchen, daß die Durchlässigkeit des Quarzes für Strahlen von der Temperatur nicht beeinflußt ist; die Aktivitätsänderung läßt sich hierdurch nicht erklären.

Diese könnte dagegen dadurch verursacht sein, daß die Emanation selbst beim Erhitzen durch das Quarzrohr hindurchdiffundiert. Da von der auf diese Weise ins Freie gelangten Emanation ein größerer Teil der weichen Strahlen wirksam werden würde, so müßte die Ionisation zunehmen. Wenn man jedoch die Luft in der Nähe des Emanationsrohres wegsaugt, so müßte auch die freie Emanation weggeführt werden. Der Grund zur Aktivitätszunahme wäre beseitigt, die Aktivität müßte auf ihren normalen Wert oder noch weiter sinken.

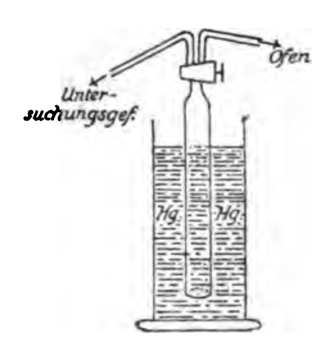


Fig. 6.

Starkes, andauerndes Saugen mit einer Wasserstrahlpumpe erwies sich jedoch als wirkungslos. Bei weitem empfindlicher wird diese Untersuchungsart, wenn man die weggesaugte Luft selbst in ein Untersuchungsgefäß leitet, da dann schon die geringste Spur von Emanation eine Steigerung der Ionisation verursachen muß. Um frei zu sein von Ionisation durch Wasser benutzte ich zum Saugen und Auffangen der Luft einen oben mit einem Dreiwegehahn verschließbaren Glaszylinder, der in Hg tauchte. Beim Heben des Zylinders wurde

Luft aus der Umgebung des Emanationsrohres angesaugt, welche beim Senken des Zylinders in ein Untersuchungsgefäß befördert werden konnte, dessen Zerstreuungskörper mit einem Quadrantenelektrometer verbunden war. Während bei der Luft aus dem Wasserstrahlgebläse schon drei auf diese Weise gefüllte Zylindervolumina eine Erhöhung der natürlichen Luftleitfähigkeit von 8 Proz. verursachten, konnte ich eine Änderung der Ionisationsstärke nicht feststellen, wenn ich aus der Umgebung des erhitzten Emanationsrohres Luft ansaugte und in das Untersuchungsgefäß beförderte, auch wenn ich 15—20 mal den Zylinder in der Weise füllte und entleerte. Ein Hindurchdringen der Emanation durch den heißen Quarz ist also ebenfalls nicht anzunehmen, die Aktivitätszunahme läßt sich hierdurch nicht erklären.

Endlich untersuchte ich noch, welchen Einfluß es für meine Beobachtungen hatte, wenn das strahlende Produkt im Quarzrohr an andere, kühlere Stellen wandert, wenn solche überhaupt vorhanden sind. Um künstlich kühlere Stellen im Emanationsrohr zu erzeugen, richtete ich, während das Folienrohr stark glühte, einen aus einer engen Öffnung austretenden Luftstrom nach verschiedenen Teilen des Quarzrohres; die Platinfolie wurde hierbei auf einen kleinen Bezirk so stark abgekühlt, daß das Glühen aufhörte und der metallische Glanz auftrat. Ich hielt auf diese Weise abwechselnd das eine oder das andere Ende oder die Mitte des Emanationsrohres kühl. Es ließ sich jedoch irgend ein Einfluß auf die beobachtete Ionisationsstärke nicht feststellen, wie es auch bei der sehr geringen Länge des Emanationsrohres sich erwarten ließ. Daß die aktive Substanz hierbei wirklich an die gekühlte Stelle im Rohr diffundierte, zeigte ein Versuch, bei welchem ein Teil des Quarzrohres durch einen $^1/_2$ cm breiten Nickelblechschirm abgeblendet wurde. Wurde nach Erhitzung auf 1100° diese gegen das Untersuchungsgefäß abgeschirmte Stelle des Rohres durch Blasen gekühlt, so zeigte sich eine Aktivitätsabnahme unter den normalen Wert, trotz der anfänglichen Steigerung um 7 Proz. über den Normalwert infolge der Erhitzung. Zur Herbeiführung meiner Versuchsergebnisse können also Destillationen innerhalb des Rohres nicht beigetragen haben. Es bleibt mithin meines Erachtens nur die Annahme einer

Änderung der radioaktiven Umwandlung als Erklärungsmöglichkeit.

Waren die oben erwähnten Versuche mit Radiumemanation in guter Übereinstimmung mit den Resultaten anderer, so war es ungemein überraschend, daß ich bei öfterer Wiederholung dieser Erhitzungsversuche gerade die auch schon von Makower und Russ beobachtete Aktivitätsabnahme nach dem Erhitzen nicht mehr feststellen konnte. Mit Beginn des Erhitzens war jedoch immer eine Aktivitätszunahme verbunden, sogar schon bei Temperaturen unterhalb Rotglut, bei ca. 400°. (Wenn man das Emanationsrohr rasch erhitzte, wie es meine Heizvorrichtung erlaubte, oder wie es auch der Fall ist beim Auflegen des Rohres auf eine heiße Unterlage, so beobachtet man ein intensives grünliches Aufleuchten des Rohres ähnlich dem beim Herausziehen des Rohres aus der flüssigen Luft nach mehrstündiger Kühlung durch diese. Das nach einiger Zeit verschwindende Leuchten ist wohl in Parallele zu stellen mit der gleichartigen Erscheinung beim Herausnehmen eines belichteten Fluoreszenzschirmes aus der flüssigen Luft.) Nach beendeter Erhitzung konnte ich jedoch eine rasche Abnahme der Aktivität unter den normalen Wert, wie bei meinen früheren Versuchen beobachtet, nicht mehr konstatieren. Vielmehr nimmt diese nur langsam in ca. einer Stunde bis zum normalen Wert ab. Auch bei längerer Erhitzung (3 Stunden) änderte sich die Erscheinung nicht. Diese scheint ebenfalls auf einer Änderung in den Strahlenarten nicht zu beruhen, wie ich durch Benutzung verschiedener Filter, wie früher, feststellte. Am auffallendsten ist, daß das dritte Quarzrohr, dessen erste Erhitzungen (Versuche 12—15, vgl. Kurve IX und Tab. IX) eine deutliche Abnahme der Aktivität nach dem Erhitzen zeigten, bei späteren Versuchen eine solche nicht mehr erkennen ließ. Der Versuch 16 scheint bei seiner geringen Aktivitätsabnahme (1,3 Proz.) gerade am Übergang der einen Erscheinung in die spätere zu stehen. Nachdem ich das Rohr 6 Tage lang nicht erhitzt hatte, ergaben die folgenden Versuche nur die Zunahme der Aktivität mit beginnender Erhitzung, dagegen nach beendeter Erhitzung nicht mehr die rasche Abnahme der Aktivität.

Wollte man jedoch hieraus schließen, daß die Emanation

mit fortschreitender Umwandlung sich in ihren Eigenschaften ändert, so machen dies andere Versuche mit frisch aufgefangener Emanation wieder unwahrscheinlich. Denn eine große Anzahl neuer mit Emanation gefüllter Quarzröhren zeigte schon bei den ersten Versuchen keine Abnahme der Aktivität unter den normalen Wert nach vorausgegangener Erhitzung. Ich habe diese Röhren zum Teil unter mannigfacher Abänderung einiger Nebenumstände mit Emanation gefüllt, ich konnte jedoch nie mehr die früheren Versuchsresultate erhalten. Als einzige Erklärungsmöglichkeit für die Verschiedenartigkeit der Versuche kann meines Erachtens nur in Frage kommen, daß bei den drei ersten Emanationsröhren von den Radiumpräparaten ein von der Temperatur stark abhängiges Produkt abgegeben wurde, das in den späteren Röhren sich nicht mehr befand. Es muß sich hierbei um einen sehr langsam sich bildenden Körper handeln; denn als ich nach einer Pause von 18 Wochen, während welcher keine Emanation aufgefangen wurde, wiederum ein Quarzrohr mit Emanation in der früheren Weise füllte, konnte ich die erste Erscheinung noch immer nicht erhalten; eine Abnahme der Aktivität nach dem Erhitzen ließ sich nicht beobachten.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

I. Die radioaktiven Erscheinungen haben einen Temperaturkoeffizienten.

II. Durch Temperaturerhöhung werden die Umwandlungsprozesse von Radiumemanation, Radium *A*, *B* und *C* beschleunigt.

III. Der Einfluß der Temperatursteigerung beschränkt sich auf die Erhitzungsdauer. Nach dem Abkühlen sind die Wandlungskonstanten dieselben wie vor dem Erwärmen.

IV. Die Radiumemanation scheint kein einheitliches Gas zu sein.

Die vorliegende Arbeit habe ich im physikalischen Institut der Universität Freiburg auf Anregung von Hrn. Geheimen

Hofrat Prof. Dr. Himstedt ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Hrn. Geheimen Hofrat Himstedt für sein stets reges Interesse und seine für den Fortgang meiner Arbeit sehr wertvollen Ratschläge meinen allerverbindlichsten Dank auszusprechen. Desgleichen bin ich Hrn. Dr. W. Gaede für die mir gewährte liebenswürdige Unterstützung zu großem Danke verpflichtet.

Freiburg i. Br. und Bochum, April 1908.

(Eingegangen 4. Mai 1908.)

---

4. *Thermoelektrische Kraft und Peltiereffekt beim Übergange vom festen zum flüssigen Aggregatzustande; von Paul Cermak.*

Im vorigen Jahre[1]) habe ich mit dem von Lecher[2]) angegebenen thermoelektrischen Kalorimeter die Abhängigkeit des Peltiereffektes von der Temperatur zwischen 0 und 560° C. in einem elektrischen Ofen untersucht für die Metallkombinationen Eisen–Konstantan und Nickel–Kupfer. Diese Untersuchungen habe ich fortgesetzt und auf Konstantan–Blei, Konstantan–Zinn, Konstantan–Cadmium, Konstantan–Quecksilber ausgedehnt. Da es möglich ist, die vier genannten Metalle innerhalb leicht herstellbarer Temperaturgrenzen in festem und flüssigem Zustande zur Untersuchung zu verwenden, legte ich mein Hauptaugenmerk darauf, ob die Kurven, welche die thermoelektrische Kraft bzw. den Peltiereffekt in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellen, beim Schmelzpunkte irgendwelche Unstetigkeiten oder Richtungsänderungen aufweisen. Es liegen über diesen Gegenstand meines Wissens zwei Untersuchungen vor. Die eine von Peddie und Shand[3]) sagt aus, daß die Kurven für das thermoelektrische Verhalten von festem und flüssigem Quecksilber nahezu kontinuierlich verlaufe, eine zweite von W. Beckit-Burnie[4]), die meinen Ergebnissen gänzlich widerspricht, auf die ich deshalb im Laufe der folgenden Ausführungen zurückkommen werde.

Die *thermoelektrischen Kräfte* wurden mit einer Kompensationsmethode gemessen (Schema in Fig. 1). Ein hochempfindliches Galvanometer (*G*) wird auf Stromlosigkeit eingestellt,

1) P. Cermak, Ann. d. Phys. **24.** p. 351. 1907.

2) E. Lecher, Wiener Ber. **115.** Abt. IIa. p. 1506. 1906.

3) W. Peddie u. A. B. Shand, Proc. Roy. Edinb. Soc. 28. p. 15. 1900.

4) W. Beckit-Burnie, Phil. Mag. (5) **43.** p. 397. 1897.

dann besteht die Beziehung $E = JR$. R ist ein kleiner Präzisionswiderstand. Das Metall, dessen thermoelektrische Kraft gegen Konstantan untersucht werden sollte, wurde in Form kleiner Stücke in eine über 70 cm lange, 0,8 cm weite Röhre aus schwer schmelzbarem Glase gebracht, die an beiden Enden etwas aufgebogen war. Wurde nun die Röhre in horizontaler Lage in einem elektrischen Ofen stark erhitzt, so erhielt man ein zusammenhängendes Metallstück, das den Querschnitt der Röhre zur Hälfte ausfüllte. In die beiden Enden dieses Metallstückes wurden 2 mm dicke Konstantandrähte eingeschmolzen. Während des Versuches ragte nur die eine Hälfte der Röhre in den zu gewünschter Temperatur erhitzten Ofen, die andere wurde mittels einer Wasserspülung auf konstanter Temperatur gehalten. Auch ging durch die Glasröhre ein ständiger Wasserstoffstrom, der die Oxydation des flüssigen Metalles möglichst verhüten sollte. Quecksilber wurde durch Abkühlung fest gemacht. Dabei befand es sich in einer etwa meterlangen wagrecht angeordneten Glasröhre, die an ihren beiden Enden 15 cm lange, *u*-förmige Ansätze trug. In diese Ansätze tauchten die Konstantandrähte und während sich der eine in einem Wasserbade befand, ragte der andere in eine Kältemischung. Die Temperaturen wurden teils mit geeichten Thermometern, teils mit dünndrähtigen Thermoelementen Konstantan–Eisen gemessen.

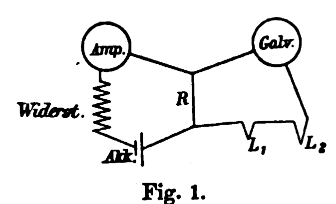


Fig. 1.

Die folgenden Tabellen und Kurven (Fig. 2) sollen die Abhängigkeit der thermoelektrischen Kräfte von der Temperatur zeigen. Die Temperaturänderungen geschahen immer sehr langsam. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Werten, die bei steigender und solchen, die bei fallender Temperatur erhalten wurden, war nicht zu bemerken. Bei den Kurven sind jene Temperaturen, bei denen das Metall in den flüssigen Zustand überging, durch einen Querstrich hervorgehoben. Die Abszissen geben nicht die wirkliche Temperatur der variablen Lötstelle, sondern die Temperaturdifferenz beider Lötstellen. Das verwendete Blei war nicht besonders rein, es war aus käuflichem Bleidraht zusammengeschmolzen. Zinn, Cadmium

Tabelle 1.

Blei-Konstantan		Quecksilber-Konstantan		Zinn-Konstantan		Cadmium-Konstantan		Akkumulatorenlot-Konstantan	
Temp.-Diff.	Volt . 10^{-5}	Temp.-Diff.	Volt . 10^{-5}	Temp.-Diff.	Volt . 10^{-5}	Temp.-Diff.	Volt . 10^{-5}	Temp.-Diff.	Volt . 10^{-5}
17,4	4	6,6	8,9	16	4	7	2,5	18	11,8
25	7	13,1	15,85	24	7	12	4,6	52	28,5
64	18,3	21,3	20,1	64	18,5	15	6	120	49,8
100	30	29,2	24,6	100	30,5	26	11,3	174,1	74,4
125	40	37	31,1	125	40	52	23	189	80,5
215	71,7	50,1	40,7	162	49	101	43,4	201	86,6
254	90,2	56,8	45,2	185	59	103	45,5	232,8	99,8
260	93,6	62,2	48,1	211	73,5	130	50,1	246,8	104,0
277	100,2	65,1	50,2	241	87,5	160	67,5	251	104,3
292	106,7	69,7	51,2	278	101	175	76	301,3	124,0
311	114,6	75,8	54,3	301	113,5	220	88,7		
325	118,3	80,1	54,6	315	125	240	96,3		
365	141			336	135,5	278	118		
388	147,2			352	146	305	142,3		
445	174,3					318	148,5		
						328	156		
						345	167,4		
						362	176,5		
						375	185		
						383	192,4		
						399	199		

und Quecksilber wurden chemisch rein verwendet. Da nun die vier verwendeten Metalle keine besondere chemische Verwandtschaft untereinander aufweisen und in ihrem thermoelektrischen Verhalten gegen Konstantan sich bei ihrem Schmelzpunkte keinerlei Unstetigkeiten und Richtungsänderungen zeigen, so scheint mir der Schluß berechtigt, daß beim Übergang eines Metalles vom festen zum flüssigen Aggregatzustande das Anwachsen der thermoelektrischen Kraft keine Richtungs- und Größenänderung erleidet, d. h. daß dE/dt konstant bleibt.

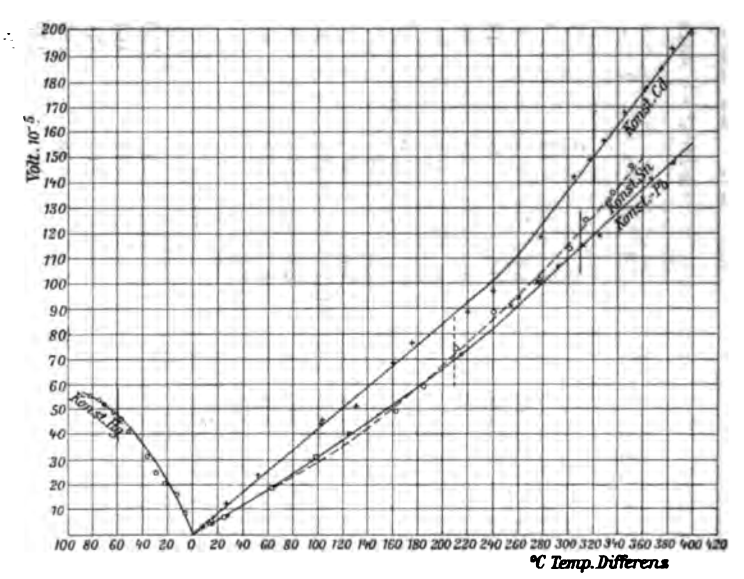


Fig. 2.

Um dem Einwande vorzubeugen, Legierungen könnten von dieser Regelmäßigkeit abweichen, untersuchte ich auch die thermoelektrische Kraft des Konstantans gegen das im Gießener Institute gebräuchliche Akkumulatorenlot (75 Proz. Blei, 20 Proz. Quecksilber, 5 Proz. Antimon; Schmelzpunkt 240° C.). Die bei diesem Versuche erhaltenen Zahlen befinden sich in der letzten Reihe der Tab. 1. Als Kurve sind sie nicht eingezeichnet, da sie sich fast vollkommen mit der Konstantan-Cd-Linie decken würden. Auch bei Legierungen scheint der Schmelzpunkt keinerlei Unregelmäßigkeit zu bedingen. Mit

diesen Ergebnissen steht die Arbeit des Hrn. W. Beckit-Burnie in direktem Widerspruch. Dieser hat die thermoelektrische Kraft von Kupfer gegen Blei, Zinn, Quecksilber und Wismut der Reihe nach untersucht in ungefähr den gleichen Temperaturintervallen, die ich bei meinen Messungen gewählt habe. Er findet beim Schmelzen des Bleies keine Richtungsänderung, eine kleine beim Schmelzpunkte des Zinns, eine beträchtliche bei Quecksilber und eine sehr große bei Wismut. Ich habe zwei dieser Metallkombinationen in genau der gleichen Weise untersucht, wie ich sie im vorhergehenden beschrieben habe, nämlich Kupfer–Zinn und Kupfer–Quecksilber. Ich habe in *keinem Falle* eine Richtungsänderung in der Nähe des Schmelzpunktes finden können. Angaben über die Versuchsanordnung von Beckit-Burnie führten zu der Vermutung, daß er vielleicht dieselben Kupferdrähte, die er zur Untersuchung Kupfer–Blei verwendet hatte, ohne sie aufs sorgfältigste zu reinigen, wieder ins Zinn, nachher dann ins Quecksilber und in das Wismut gebracht habe. Man kann sich dann wohl denken, daß das flüssige Zinn, das einen reinen Kupferdraht nur ganz langsam, jedenfalls nicht über die äußerste Berührungsstelle hinaus angreifen wird, sich viel leichter mit dem Blei, das, wenn auch in geringen Mengen, am Kupferdrahte sich befindet, legieren wird. Dies kann nun dazu führen, daß zwischen die gewünschte Verbindungsstelle Kupfer–Zinn ein Stück Zinnbleilegierung eingeschaltet ist, das, wenn es sich nicht an einer Stelle ganz gleichmäßiger Temperatur befindet, eine Fehlerquelle bilden kann. Diese Fehlerquelle wird sich nicht gleichmäßig auf beide Aggregatzustände verteilen, sie wird wachsen, wenn der Kupferdraht nicht genau so tief ins Metall taucht, wie beim vorhergehenden Versuche, da dann noch die große Wärmeleitfähigkeit des Kupfers in Betracht kommt. Beträchtlich größer wird der Fehler schon, wenn ein mit Zinn verunreinigter Draht in Quecksilber kommt und ganz bedeutend muß er sich beim Wismut zeigen, da ja[1]) Zinngehalt dessen elektromotorische Kraft gegen Kupfer um 47 Proz. erniedrigt. Nun will ich durchaus nicht unbedingt behaupten, daß W. Beckit-Burnie dieser Fehler unterlaufen

1) F. Peters, Thermoelemente und Thermosäulen p. 4. Halle 1908.

sei. Doch scheint mir die Vermutung durch folgenden Versuch sehr wahrscheinlich geworden zu sein.

Als es mir nicht gelang, beim Elemente Kupfer—Quecksilber in der Gegend des Gefrierpunktes des Quecksilbers eine Richtungsänderung der thermoelektrischen Kurve zu erhalten, verzinnte ich den eintauchenden Kupferdraht an jener Stelle, an welcher er aus der Quecksilberoberfläche kommt und tauchte ihn dann so ein, daß etwa 1 mm des verzinnten Stückchens aus dem flüssigen Metalle herausragte. Dann wiederholte ich den Versuch und erhielt jetzt wirklich eine bedeutende Richtungsänderung beim Schmelzpunkte. In Fig. 3 habe ich die beiden erhaltenen Kurven eingetragen und den Gefrierpunkt bezeichnet. Die Abszissen geben die Temperaturdifferenzen, die Ordinaten die Thermokraft in Volt. 10^{-5}. Kurve I ist mit reinen Kupferdrähten erhalten, Kurve II bei dem eben beschriebenen Versuche. Bei meinen Messungen fielen übrigens die Werte, die ich bei steigender und fallender Temperatur erhielt, in eine Kurve, da es mir im Gegensatz zu Beckit-Burnie möglich war, die Temperaturänderungen ganz langsam vorzunehmen. Daß ich bei meinen Bestimmungen der Thermokräfte für jede Untersuchung frische reine Konstantandrähte genommen, brauchte ich wohl kaum zu erwähnen.

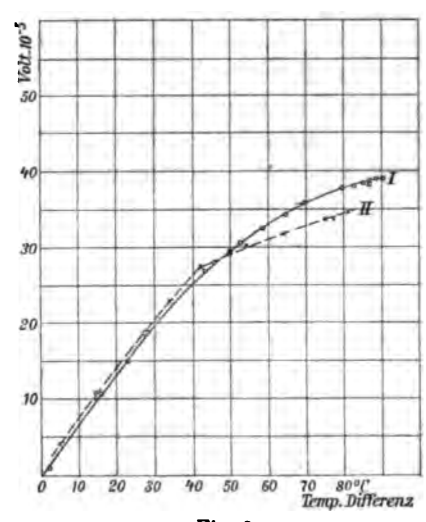


Fig. 3.

Der *Peltiereffekt*, der beim Übergange eines Stromes von Blei, Zinn, Cadmium, Queksilber zu Konstantan auftritt, wurde im Temperaturbereiche 0—560° bzw. —80° C. in derselben Weise, wie ich es in meiner früheren Arbeit[1]) beschrieben

1) P. Cermak, l. c. p. 353.

habe, mit dem Lecherschen Kalorimeter gemessen. Das Kalorimeter war genau dem dort beschriebenen gleich. Versuchsanordnung und Meßart möchte ich an der Hand folgenden Schemas (Fig. 4) kurz noch einmal angeben.

Die Thermoelemente (*Th*) des Kalorimeters sind hintereinander geschaltet und führen zu einem hochempfindlichen Galvanometer. In diese Leitung ist ein gegen Wärmeeinfluß wohl geschützter Konstantandraht variabler Länge (*K*) eingeschaltet, an den ein Beutelelement mit einem variablen Widerstand (R_3) in Nebenschluß gelegt ist, um vor jeder Messung den Lichtfaden des Galvanometers (objektive Ablesung) auf mittleren Skalenbereich zu bringen. Der von den Akkumulatoren (*A*) gelieferte Strom führt durch den veränder-

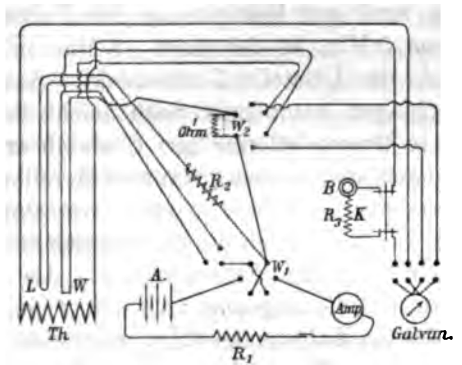


Fig. 4.

lichen Widerstand (R_1) zum Milliamperemeter, dann zu einem Stromwender (W_1). Von hier aus stehen ihm zwei Wege offen, einmal nach der Lötstelle *L*, an der der Peltiereffekt gemessen werden soll, andererseits nach *W*, einem dünnen Konstantandrähtchen, mit dessen Hilfe das Kalorimeter zu jedem Versuche geeicht wird, und zurück nach *A*. Um den Widerstand des Drähtchens *W* zu messen, wird dessen Potentialdifferenz galvanometrisch mit jener Potentialdifferenz, die an den Enden eines von dem gleichen Strome durchflossenen Widerstandes (1 Ohm) auftritt, verglichen. Zu diesem Zwecke führen von *W* zwei Drähte zur Wippe (W_2), wo sie abwechselnd mit den Enden eines in die Zuleitung zu *W* eingeschalteten, überbrückbaren Widerstandes von einem Ohm mit dem Galvano-

meter verbunden werden können. R_1 dient zur Regulierung des dazu nötigen Stromes. Die Lötstelle L, das Drähtchen W, die Thermoelemente Th und ein zur Temperaturmessung eingeführtes Thermoelement tauchen in die Flüssigkeit des Kalorimeters und dieses befindet sich in dem (nicht gezeichneten) elektrischen Ofen. Die Messung geschieht in folgender Weise. Erst wird die Temperatur bestimmt, dann der Gang des Galvanometers drei Minuten lang beobachtet und alle halbe Minuten notiert, dann wird 3 Min. lang ein schwacher Strom durch das Drähtchen W geschickt (die Eichung), hiernach wieder der Gang des Galvanometers beobachtet. Aus dem Gang des Galvanometers vor und nach der Eichung wird für den Galvanometerausschlag eine Korrektur angebracht. In gleicher Weise wird zur Bestimmung des Peltiereffektes ein bekannter Strom 3 Min. in der einen, 3 Min. in der anderen Richtung durch die Lötstelle L geschickt. Aus den so erhaltenen Ausschlägen kann man dann leicht den Wert des Peltiereffektes in Grammkalorien pro Coulomb erhalten.

Die Messungen an den oben genannten Metallkombinationen gingen ohne wesentliche Schwierigkeiten von statten, solange die Metalle fest blieben. Doch die Schwierigkeiten häuften sich in ungeahnter Weise beim Flüssigwerden. Als brauchbarste Methode erwies sich die folgende. An den 2 mm dicken Konstantandraht, der ins Kalorimeter führt, wurde ein 1 mm dicker Platindraht von etwa 7 mm Länge hart angelötet, zweimal rechtwinkelig umgebogen und in ein dem Konstantandrahte parallel laufendes Glasrohr von 2 mm lichter Weite kurz eingeschmolzen. In das Glasrohr kam das zu untersuchende Metall in Drahtform und wurde darin geschmolzen, um mit dem Platin innigen Kontakt zu geben. Das Stückchen Platin bildete so gleichsam das Lot zwischen dem Konstantan und dem flüssigen Metalle, wurde so kurz als möglich gewählt und mußte natürlich ganz in die Kalorimeterflüssigkeit tauchen. Wegen der ungleichen Ausdehnung der Metalle und des Glases wurde erst das Kalorimeter ohne die zu untersuchenden Metalle im elektrischen Ofen zur gewünschten Temperatur erhitzt und dann die Metallkombination, die mit der Bunsenflamme flüssig gemacht worden war, hineingebracht. Die Messung wurde erst vorgenommen, wenn sich Temperaturgleichgewicht hergestellt

hatte. Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln wurden viele Versuchsreihen durch plötzliches Zerplatzen des Glasröhrchens an der Einschmelzstelle unbrauchbar. Bei den Untersuchungen mit Konstantan–Quecksilber befand sich das Kalorimeter in der entsprechenden Kältemischung. Als Kalorimeterflüssigkeiten dienten Petroleum, Glyzerin, Paraffinöl, Chrysen und in den Kältemischungen Toluol.

Versuche darüber, ob das schlecht wärmeleitende Glas an der Berührungsstelle Platin–flüssiges Metall falsche Ergebnisse herbeiführe, zeigten, daß die während der Beobachtungszeit von 3 Min. erhaltenen Galvanometerausschläge etwas kleiner wurden, daß aber auch der Gang des Galvanometers nach dem Unterbrechen des Stromes beeinflußt wurde und Korrekturen bedingte, die das Ergebnis so gestalteten, als wäre das Konstantan direkt mit dem flüssigen Metalle in Berührung gewesen. Immerhin ist es möglich, daß bei höheren Temperaturen die Glashülle eine Fehlerquelle bildet.

Die folgende Tab. 2 und die in Fig. 5 eingezeichneten Kurven geben die gefundenen Werte des Peltiereffektes pro Coulomb in Grammkalorien. Es sind für die betreffenden Temperaturen Mittelwerte aus acht bis zehn Beobachtungen genommen.

Tabelle 2.

Konst.-Pb		Konst.-Sn		Konst.-Cd		Konst.-Hg	
Temp.	Gramm-Kal. . 10^{-3}	Temp.	Gramm-Kal. . 10^{-3}	Temp.	Gramm-Kal. . 10^{-3}	Temp.	Gramm-Kal. . 10^{-3}
20	2,07	20	2,02	21	2,29	20	2,3
110	2,83	98	2,71	125	3,4	−21	1,65
235	3,83	180	3,41	280	5,13	−35	1,58
305	4,46	230	3,88	335	5,78	−80,6	1,27
360	4,92	325	4,83	370	6,36		
440	5,60	570	7,41	570	9,85		

Auch hier sind in den Kurven jene Stellen, die dem Übergange aus dem einen in den anderen Aggregatzustand entsprechen, durch einen Querstrich hervorgehoben. Sie zeigen, daß der Zusammenhang zwischen Peltiereffekt und Temperatur beim Schmelzpunkte der Metalle keine Änderung erleidet.

Die als Ergebnisse angegebenen Zahlen für Thermokraft erreichen wohl einen großen Grad von Genauigkeit, da Wärmeverluste nach Möglichkeit vermieden wurden und die zu Strom und Temperaturablesungen benutzten Instrumente durchwegs genaue Angaben ermöglichten. Wurde der Peltiereffekt für eine bestimmte Temperatur gemessen, so wichen die erhaltenen

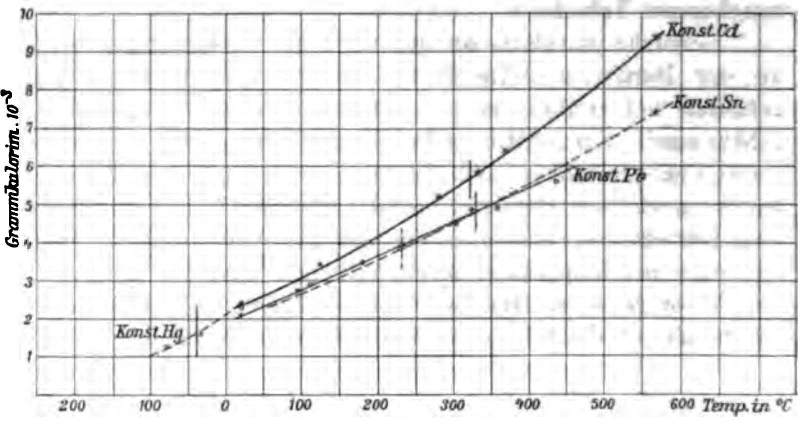


Fig. 5.

Zahlen, wenn man die größte mit der kleinsten verglich, bis zu 25 Proz. voneinander ab; dadurch aber, daß aus 8—12 Ergebnissen der Mittelwert genommen wurde, ist der Fehler ganz bedeutend verkleinert worden, und so dürfte er bei Temperaturen, die nicht allzu fern von Zimmertemperatur liegen, 5 Proz. sicherlich nicht überschreiten. Bei höheren Temperaturen kann der Fehler möglicherweise etwas größer sein. Denn die oben erwähnten Korrekturen, die aus dem Gange des Galvanometers vor und nach dem eigentlichen Versuche angebracht werden müssen, wachsen mit der Temperatur und geben so der Methode eine gewisse Unsicherheit, die sich nur durch eine noch bessere Verteilung der Temperatur im elektrischen Ofen, als ich sie erzielen konnte, beseitigen ließe. Aber auch hier wird die Größe der Fehler dadurch, daß aus vielen Beobachtungen ein Mittelwert genommen wurde, bedeutend herabgesetzt.

Die Kurven, die den Peltiereffekt für die verschiedenen Temperaturen geben, zeigen alle eine gegen den absoluten

Nullpunkt zielende Neigung. Dort muß der Theorie nach der Peltiereffekt gleich Null sein. Im übrigen stimmen die gefundenen Werte nicht gut, nur eben gerade der Größenordnung nach, mit jenen überein, die man aus den einfachen Beziehungen, welche die W. Thomsonsche Theorie gibt, errechnen kann. Eine genauere Darstellung, wieweit die Übereinstimmung mit den thermoelektrischen Theorien geht, möchte ich aber erst geben, wenn ich, wie dies mein Vorhaben ist, die Beziehungen zwischen Thomsoneffekt und Temperatur für einige der obigen Metalle in denselben Temperaturgrenzen gemessen haben werde.

Es scheinen also, das ist das Ergebnis vorliegender Arbeit, die Bereiche um den Schmelzpunkt der Metalle im Anwachsen oder Abnehmen des Peltiereffektes und der thermoelektrischen Kraft keine Änderungen zu bedingen. Derselbe Schluß muß dann auch für die mit dem Peltiereffekte einfach zusammenhängenden Kontaktpotentialdifferenzen gelten.

Die Arbeit wurde im physikalischen Institut der deutschen Universität zu Prag begonnen, im Institute der Universität Gießen fortgesetzt und vollendet.

(Eingegangen 2. Mai 1908.)

---

5. *Über die elektromagnetischen Grundgleichungen für bewegte Körper;*
von A. Einstein und J. Laub.

In einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung[1] hat Hr. Minkowski die Grundgleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern angegeben. In Anbetracht des Umstandes, daß diese Arbeit in mathematischer Beziehung an den Leser ziemlich große Anforderungen stellt, halten wir es nicht für überflüssig, jene wichtigen Gleichungen im folgenden auf elementarem Wege, der übrigens mit dem Minkowskischen im wesentlichen übereinstimmt, abzuleiten.

§ 1. Ableitung der Grundgleichungen für bewegte Körper.

Der einzuschlagende Weg ist folgender: Wir führen zwei Koordinatensysteme K und K' ein, welche beide beschleunigungsfrei, jedoch relativ zueinander bewegt sind. Ist im Raume Materie vorhanden, die relativ zu K' ruht, gelten in bezug auf K' die Gesetze der Elektrodynamik ruhender Körper, welche durch die Maxwell-Hertzschen Gleichungen dargestellt sind. Transformieren wir diese Gleichungen auf das System K, so erhalten wir unmittelbar die elektrodynamischen Gleichungen bewegter Körper für den Fall, daß die Geschwindigkeit der Materie räumlich und zeitlich konstant ist. Die so erhaltenen Gleichungen gelten offenbar mindestens in erster Annäherung auch dann, wenn die Geschwindigkeitsverteilung der Materie eine beliebige ist. Diese Annahme rechtfertigt sich zum Teil auch dadurch, daß das auf diese Weise erhaltene Resultat streng gilt in dem Falle, daß eine Anzahl von mit verschiedenen Geschwindigkeiten gleichförmig bewegten Körpern vorhanden ist, welche voneinander durch Vakuumzwischenräume getrennt sind.

---

1) H. Minkowski, Göttinger Nachr. 1908.

Wir wollen mit Bezug auf das System K' den Vektor der elektrischen Kraft $\mathfrak{E}'$, der magnetischen Kraft $\mathfrak{H}'$, der dielektrischen Verschiebung $\mathfrak{D}'$, der magnetischen Induktion $\mathfrak{B}'$, den des elektrischen Stromes $\mathfrak{s}'$ nennen; ferner bezeichne ϱ' die elektrische Dichte. Es mögen für das Bezugssystem K' die **Maxwell-Hertzschen** Gleichungen gelten:

$$\text{curl}'\,\mathfrak{H}' = \frac{1}{c}\left(\frac{\partial\,\mathfrak{D}'}{\partial\,t'} + \mathfrak{s}'\right), \tag{1}$$

$$\text{curl}'\,\mathfrak{E}' = -\frac{1}{c}\frac{\partial\,\mathfrak{B}'}{\partial\,t'}, \tag{2}$$

$$\text{div}'\,\mathfrak{D}' = \varrho', \tag{3}$$

$$\text{div}'\,\mathfrak{B}' = 0. \tag{4}$$

Wir betrachten ein zweites rechtwinkliges Bezugssystem K, dessen Achsen dauernd parallel sind denen von K'. Der Anfangspunkt von K' soll sich mit der konstanten Geschwindigkeit v in der positiven Richtung der x-Achse von K bewegen. Dann gelten bekanntlich bei passend gewähltem Anfangspunkt der Zeit nach der Relativitätstheorie für jedes Punktereignis folgende Transformationsgleichungen[1]):

$$\left\{\begin{aligned} x' &= \beta\,(x - v\,t), \\ y' &= y, \\ z' &= z, \\ t' &= \beta\left(t - \frac{v}{c^2}\,x\right), \end{aligned}\right. \qquad \left(\beta = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}\right), \tag{5}$$

wobei x, y, z, t die Raum- und Zeitkoordinaten im System K bedeuten. Führt man die Transformationen aus, so erhält man die Gleichungen:

$$\text{curl}\,\mathfrak{H} = \frac{1}{c}\left(\frac{\partial\,\mathfrak{D}}{\partial\,t} + \mathfrak{s}\right), \tag{1a}$$

$$\text{curl}\,\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\,\mathfrak{B}}{\partial\,t}, \tag{2a}$$

$$\text{div}\,\mathfrak{D} = \varrho, \tag{3a}$$

$$\text{div}\,\mathfrak{B} = 0, \tag{4a}$$

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. p. 902. 1905.

wobei gesetzt ist:

$$
(6) \quad \begin{cases}
\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_x', \\
\mathfrak{E}_y = \beta\left(\mathfrak{E}_y' + \frac{v}{c}\mathfrak{B}_z'\right), \\
\mathfrak{E}_z = \beta\left(\mathfrak{E}_z' - \frac{v}{c}\mathfrak{B}_y'\right), \\
\mathfrak{D}_x = \mathfrak{D}_x', \\
\mathfrak{D}_y = \beta\left(\mathfrak{D}_y' + \frac{v}{c}\mathfrak{H}_z'\right), \\
\mathfrak{D}_z = \beta\left(\mathfrak{D}_z' - \frac{v}{c}\mathfrak{H}_y'\right);
\end{cases}
$$

$$
(7) \quad \begin{cases}
\mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_x', \\
\mathfrak{H}_y = \beta\left(\mathfrak{H}_y' - \frac{v}{c}\mathfrak{D}_z'\right), \\
\mathfrak{H}_z = \beta\left(\mathfrak{H}_z' + \frac{v}{c}\mathfrak{D}_y'\right), \\
\mathfrak{B}_x = \mathfrak{B}_x', \\
\mathfrak{B}_y = \beta\left(\mathfrak{B}_y' - \frac{v}{c}\mathfrak{E}_z'\right), \\
\mathfrak{B}_z = \beta\left(\mathfrak{B}_z' + \frac{v}{c}\mathfrak{E}_y'\right)
\end{cases}
$$

und

$$
(8) \quad \varrho = \beta\left(\varrho' + \frac{v}{c}\mathfrak{s}_x'\right),
$$

$$
(9) \quad \begin{cases}
\mathfrak{s}_x = \beta\left(\mathfrak{s}_x' + \frac{v}{c}\varrho'\right), \\
\mathfrak{s}_y = \mathfrak{s}_y', \\
\mathfrak{s}_z = \mathfrak{s}_z'.
\end{cases}
$$

Will man die Ausdrücke für die gestrichenen Größen als Funktion der ungestrichenen haben, so vertauscht man die gestrichenen und ungestrichenen Größen und ersetzt v durch $-v$.

Die Gleichungen (1a) bis (4a), welche die elektromagnetischen Vorgänge relativ zum System K beschreiben, haben dieselbe Gestalt, wie die Gleichungen (1) bis (4). *Wir wollen daher die Größen*

$$\mathfrak{E},\ \mathfrak{D},\ \mathfrak{H},\ \mathfrak{B},\ \varrho,\ \mathfrak{s}$$

analog benennen, *wie die entsprechenden Größen relativ zum System K'. Es sind also $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{B}$, ϱ, $\mathfrak{s}$ die elektrische Kraft, die dielektrische Verschiebung, die magnetische Kraft, die magne-*

tische Induktion, *die elektrische Dichte*, *der elektrische Strom* in bezug auf K.

Die Transformationsgleichungen (6) und (7) reduzieren sich für das Vakuum auf die früher gefundenen[1]) Gleichungen für elektrische und magnetische Kräfte.

Es ist klar, daß man durch wiederholte Anwendung solcher Transformationen, wie die soeben durchgeführte, stets auf Gleichungen von derselben Gestalt wie die ursprünglichen (1) bis (4) kommen muß, und daß für solche Transformationen die Gleichungen (6) bis (9) maßgebend sind. Denn es wurde bei der ausgeführten Transformation in formaler Beziehung nicht davon Gebrauch gemacht, daß die Materie relativ zu dem ursprünglichen System K' ruhte.

Die Gültigkeit der transformierten Gleichungen (1a) bis (4a) nehmen wir an auch für den Fall, daß die Geschwindigkeit der Materie räumlich und zeitlich variabel ist, was in erster Annäherung richtig sein wird.

Es ist bemerkenswert, daß die Grenzbedingungen für die Vektoren $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{B}$ an der Grenze zweier Medien dieselben sind, wie für ruhende Körper. Es folgt dies direkt aus den Gleichungen (1a) bis (4a).

Die Gleichungen (1a) bis (4a) gelten genau wie die Gleichungen (1) bis (4) ganz allgemein für inhomogene und anisotrope Körper. Dieselben bestimmen die elektromagnetischen Vorgänge noch nicht vollständig. Es müssen vielmehr noch Beziehungen gegeben sein, welche die Vektoren $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{s}$ als Funktion von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ ausdrücken. Solche Gleichungen wollen wir nun für den Fall angeben, daß die *Materie isotrop* ist. Betrachten wir zunächst wieder den Fall, daß alle Materie relativ zu K' ruht, so gelten in bezug auf K' die Gleichungen:

$$\mathfrak{D}' = \varepsilon\,\mathfrak{E}', \tag{10}$$

$$\mathfrak{B}' = \mu\,\mathfrak{H}', \tag{11}$$

$$\mathfrak{s}' = \sigma\,\mathfrak{E}', \tag{12}$$

wobei ε = Dielektrizitätskonstante, μ = Permeabilität, σ = elektrische Leitfähigkeit als bekannte Funktionen von x', y', z', t' anzusehen sind. Durch die Transformation von (10) bis (12)

---

1) A. Einstein, l. c. p. 909.

auf K mittels der Umkehrung unserer Transformationsgleichungen (6) bis (9) erhält man die für das System K geltenden Beziehungen:

$$
(10a)\quad \begin{cases} \mathfrak{D}_x = \varepsilon\,\mathfrak{E}_x, \\ \mathfrak{D}_y - \frac{v}{c}\,\mathfrak{H}_z = \varepsilon\left(\mathfrak{E}_y - \frac{v}{c}\,\mathfrak{B}_z\right), \\ \mathfrak{D}_z + \frac{v}{c}\,\mathfrak{H}_y = \varepsilon\left(\mathfrak{E}_z + \frac{v}{c}\,\mathfrak{B}_y\right), \end{cases}
$$

$$
(11a)\quad \begin{cases} \mathfrak{B}_x = \mu\,\mathfrak{H}_x, \\ \mathfrak{B}_y + \frac{v}{c}\,\mathfrak{E}_z = \mu\left(\mathfrak{H}_y + \frac{v}{c}\,\mathfrak{D}_z\right), \\ \mathfrak{B}_z - \frac{v}{c}\,\mathfrak{E}_y = \mu\left(\mathfrak{H}_z - \frac{v}{c}\,\mathfrak{D}_y\right), \end{cases}
$$

$$
(12a)\quad \begin{cases} \beta\left(\mathfrak{s}_x - \frac{v}{c}\,\varrho\right) = \sigma\,\mathfrak{E}_x, \\ \mathfrak{s}_y = \sigma\beta\left(\mathfrak{E}_y - \frac{v}{c}\,\mathfrak{B}_z\right), \\ \mathfrak{s}_z = \sigma\beta\left(\mathfrak{E}_z + \frac{v}{c}\,\mathfrak{B}_y\right), \end{cases}
$$

Ist die Geschwindigkeit der Materie nicht der X-Achse parallel, sondern ist diese Geschwindigkeit durch den Vektor $\mathfrak{v}$ bestimmt, so erhält man die mit den Gleichungen (10a) bis (12a) gleichartigen vektoriellen Beziehungen:

$$
(13)\quad \begin{cases} \mathfrak{D} + \frac{1}{c}\,[\mathfrak{v}\,\mathfrak{H}] = \varepsilon\left\{\mathfrak{E} + \frac{1}{c}\,[\mathfrak{v}\,\mathfrak{B}]\right\}, \\ \mathfrak{B} - \frac{1}{c}\,[\mathfrak{v}\,\mathfrak{E}] = \mu\left\{\mathfrak{H} - \frac{1}{c}\,[\mathfrak{v}\,\mathfrak{D}]\right\}, \\ \beta\left(\mathfrak{s}_{\mathfrak{v}} - \frac{|\mathfrak{v}|}{c}\,\varrho\right) = \sigma\left\{\mathfrak{E} + \frac{1}{c}\,[\mathfrak{v}\,\mathfrak{B}]\right\}_{\mathfrak{v}}, \\ \mathfrak{s}_{\bar{\mathfrak{v}}} = \sigma\beta\left\{\mathfrak{E} + \frac{1}{c}\,[\mathfrak{v}\,\mathfrak{B}]\right\}_{\bar{\mathfrak{v}}}, \end{cases}
$$

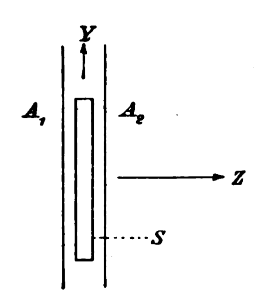
wobei der Index $\mathfrak{v}$ bedeutet, daß die Komponente nach der Richtung von $\mathfrak{v}$, der Index $\bar{\mathfrak{v}}$, daß die Komponenten nach den auf $\mathfrak{v}$ senkrechten Richtungen $\bar{\mathfrak{v}}$ zu nehmen ist.

§ 2. Über das elektromagnetische Verhalten bewegter Dielektrika. Versuch von Wilson.

Im folgenden Abschnitt wollen wir noch an einem einfachen Spezialfall zeigen, wie sich bewegte Dielektrika nach

der Relativitätstheorie verhalten, und worin sich die Resultate von den durch die Lorentzsche Theorie gelieferten, unterscheiden.

Es sei S ein im Querschnitt angedeuteter, prismatischer Streifen (vgl. Figur) aus einem homogenen, isotropen Nichtleiter, der sich senkrecht zur Papierebene in beiderlei Sinn ins Unendliche erstreckt und sich vom Beschauer nach der Papierebene zu mit der konstanten Geschwindigkeit v zwischen den beiden Kondensatorplatten A_1 und A_2 hindurchbewegt. Die Ausdehnung des Streifens S senkrecht zu den Platten A sei unendlich klein relativ zu dessen Ausdehnung parallel den Platten und zu beiden Ausdehnungen der Platten A; der Zwischenraum zwischen S und den Platten A (im folgenden kurz Zwischenraum genannt) sei außerdem gegenüber der Dicke von S zu vernachlässigen.



Das betrachtete Körpersystem beziehen wir auf ein relativ zu den Platten A ruhendes Koordinatensystem, dessen positive X-Richtung in die Bewegungsrichtung falle, und dessen Y- und Z-Achsen parallel bzw. senkrecht zu den Platten A sind. Wir wollen das elektromagnetische Verhalten des zwischen den Platten A sich befindenden Streifenstückes untersuchen, falls der elektromagnetische Zustand stationär ist.

Wir denken uns eine geschlossene Fläche, welche gerade den wirksamen Teil der Kondensatorplatten nebst dem des dazwischen liegenden Streifenstückes einschließt. Da sich innerhalb dieser Fläche weder bewegte wahre Ladungen, noch elektrische Leitungsströme befinden, gelten die Gleichungen (vgl. Gleichungen (1a) bis (4a)):

$$\operatorname{curl} \mathfrak{H} = 0,$$

$$\operatorname{curl} \mathfrak{E} = 0.$$

Innerhalb dieses Raumes sind also sowohl die elektrische, wie auch die magnetische Kraft von einem Potential ableitbar. Wir können daher sofort die Verteilung der Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$, falls die Verteilung der freien elektrischen bzw. magnetischen Dichte bekannt ist. Wir beschränken uns auf die Betrachtung

des Falles, daß die magnetische Kraft $\mathfrak{H}$ parallel der Y-Achse ist, die elektrische $\mathfrak{E}$ parallel der Z-Achse. Dazu, sowie zu der Voraussetzung, daß die in Betracht kommenden Felder innerhalb des Streifens, sowie innerhalb des Zwischenraumes homogen sind, berechtigen uns die oben erwähnten Größenordnungsbedingungen für die Abmessungen des betrachteten Systems. Ebenso schließen wir unmittelbar, daß die an den Enden des Streifenquerschnittes sich befindenden magnetischen Massen nur einen verschwindend kleinen Beitrag zum magnetischen Feld liefern.[1]) Die Gleichungen (13) geben dann für das Innere des Streifens folgende Beziehungen:

$$\mathfrak{D}_z + \frac{v}{c}\mathfrak{H}_y = \varepsilon\left(\mathfrak{E}_z + \frac{v}{c}\mathfrak{B}_y\right),$$

$$\mathfrak{B}_y + \frac{v}{c}\mathfrak{E}_z = \mu\left(\mathfrak{H}_y + \frac{v}{c}\mathfrak{D}_z\right).$$

Diese Gleichungen lassen sich auch in folgender Form schreiben:

$$(1)\quad \begin{cases} \left(1 - \varepsilon\mu\frac{v^2}{c^2}\right)\mathfrak{B}_y = \frac{v}{c}(\varepsilon\mu - 1)\mathfrak{E}_z + \mu\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)\mathfrak{H}_y, \\ \left(1 - \varepsilon\mu\frac{v^2}{c^2}\right)\mathfrak{D}_z = \varepsilon\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)\mathfrak{E}_z + \frac{v}{c}(\varepsilon\mu - 1)\mathfrak{H}_y. \end{cases}$$

Zur Deutung von (1) bemerken wir folgendes: An der Oberfläche des Streifens erfährt die dielektrische Verschiebung $\mathfrak{D}_z$ keinen Sprung, also ist $\mathfrak{D}_z$ die Ladung der Kondensatorplatten (genauer der Platte A_1) pro Flächeneinheit. Ferner ist $\mathfrak{E}_z \times \delta$ gleich der Potentialdifferenz zwischen den Kondensatorplatten A_1 und A_2, falls δ den Abstand der Platten bezeichnet, denn denkt man sich den Streifen durch einen parallel der XZ-Ebene verlaufenden unendlich engen Spalt getrennt, so ist $\mathfrak{E}_z$ nach den für diesen Vektor geltenden Grenzbedingungen, gleich der elektrischen Kraft in dem Spalt.

Wir betrachten nun zunächst den Fall, daß ein von außen erregtes Magnetfeld nicht vorhanden ist, d. h. nach dem obigen, daß in dem betrachteten Raume die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}_y$

1) Es erhellt dies auch daraus, daß wir ohne wesentliche Änderung der Verhältnisse den Kondensatorplatten und dem Streifen Kreiszylinderform geben könnten, in welchem Falle freie magnetische Massen aus Symmetriegründen überhaupt nicht auftreten könnten.

überhaupt verschwindet. Dann haben die Gleichungen (1) folgende Gestalt:

$$\left(1 - \varepsilon \mu \frac{v^2}{c^2}\right) \mathfrak{B}_y = \frac{v}{c}(\varepsilon \mu - 1) \mathfrak{E}_z,$$

$$\left(1 - \varepsilon \mu \frac{v^2}{c^2}\right) \mathfrak{D}_z = \varepsilon \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) \mathfrak{E}_z.$$

Da $v < c$ sein muß, so sind, falls $\varepsilon \mu - 1 > 0$ ist, die Koeffizienten von $\mathfrak{E}_z$ in den beiden letzten Gleichungen positiv. Die Koeffizienten von $\mathfrak{B}_y$ und $\mathfrak{D}_z$ sind dagegen größer, gleich bzw. kleiner als Null, je nachdem die Streifengeschwindigkeit kleiner, gleich oder größer als $c/\sqrt{\varepsilon \mu}$, d. h. als die Geschwindigkeit elektromagnetischer Wellen in dem Streifenmedium, ist. Hat also $\mathfrak{E}_z$ einen bestimmten Wert, d. h. legt man an die Kondensatorplatten eine bestimmte Spannung an und variiert man die Streifengeschwindigkeit von kleineren zu größeren Werten, so wächst zunächst sowohl die dem Vektor $\mathfrak{D}$ proportionale Ladung der Kondensatorplatten, wie die magnetische Induktion $\mathfrak{B}$ im Streifen. Erreicht v den Wert $c/\sqrt{\varepsilon \mu}$, so wird sowohl die Ladung des Kondensators, wie auch die magnetische Induktion unendlich groß. Es würde also in diesem Falle eine Zerstörung des Streifens durch beliebig kleine angelegte Potentialdifferenzen stattfinden. Für alle $v > c/\sqrt{\varepsilon \mu}$ resultiert ein negativer Wert für $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{B}$. In dem letzten Falle würde also eine an die Kondensatorplatten gelegte Spannung eine Ladung des Kondensators in dem der Spannungsdifferenz entgegengesetzten Sinne bewirken.

Wir betrachten jetzt noch den Fall, daß ein von außen erregtes magnetisches Feld $\mathfrak{H}_y$ vorhanden ist. Dann hat man die Gleichung:

$$\left(1 - \varepsilon \mu \frac{v^2}{c^2}\right) \mathfrak{D}_z = \varepsilon \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) \mathfrak{E}_z + \frac{v}{c}(\varepsilon \mu - 1) \mathfrak{H}_y,$$

welche bei gegebenem $\mathfrak{H}_y$ eine Beziehung zwischen $\mathfrak{E}_z$ und $\mathfrak{D}_z$ gibt. Beschränkt man sich nur auf Größen erster Ordnung in v/c, so hat man:

$$\mathfrak{D}_z = \varepsilon \mathfrak{E}_z + \frac{v}{c}(\varepsilon \mu - 1) \mathfrak{H}_y, \tag{2}$$

während die Lorentzsche Theorie auf den Ausdruck:

$$\mathfrak{D}_z = \varepsilon \mathfrak{E}_z + \frac{v}{c}(\varepsilon - 1) \mu \mathfrak{H}_y \tag{3}$$

führt.

Die letzte Gleichung wurde bekanntlich von H. A. Wilson (Wilsoneffekt) experimentell geprüft. Man sieht, daß sich (2) und (3) in Gliedern erster Ordnung unterscheiden. Hätte man einen dielektrischen Körper von beträchtlicher Permeabilität, so könnte man eine experimentelle Entscheidung zwischen den Gleichungen (2) und (3) treffen.

Verbindet man die Platten A_1 und A_2 durch einen Leiter, so tritt auf den Kondensatorplatten eine Ladung von der Größe $\mathfrak{D}_z$ pro Flächeneinheit auf; man erhält sie aus der Gleichung (2), indem man berücksichtigt, daß bei verbundenen Kondensatorplatten $\mathfrak{E}_z = 0$ ist. Es ergibt sich:

$$\mathfrak{D}_z = \frac{v}{c}(\varepsilon\mu - 1)\mathfrak{H}_y.$$

Verbindet man die Kondensatorplatten A_1 und A_2 mit einem Elektrometer von unendlich kleiner Kapazität, so ist $\mathfrak{D}_z = 0$, und man bekommt für die Spannung $(\mathfrak{E}_z . \delta)$ die Gleichung:

$$0 = \varepsilon\mathfrak{E}_z + \frac{v}{c}(\varepsilon\mu - 1)\mathfrak{H}_y.$$

Bern, 29. April 1908.

(Eingegangen 2. Mai 1908.)

6. *Über die im elektromagnetischen Felde auf ruhende Körper ausgeübten ponderomotorischen Kräfte;*
von A. Einstein und J. Laub.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung[1]) hat Hr. Minkowski einen Ausdruck für die auf beliebig bewegte Körper wirkenden ponderomotorischen Kräfte elektromagnetischen Ursprunges angegeben. Spezialisiert man die Minkowskischen Ausdrücke auf ruhende, isotrope und homogene Körper, so erhält man für die X-Komponente der auf die Volumeneinheit wirkenden Kraft:

$$K_x = \varrho \mathfrak{E}_x + \mathfrak{s}_y \mathfrak{B}_z - \mathfrak{s}_z \mathfrak{B}_y, \tag{1}$$

wobei ϱ die elektrische Dichte, $\mathfrak{s}$ den elektrischen Leitungsstrom, $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke, $\mathfrak{B}$ die magnetische Induktion bedeuten. Dieser Ausdruck scheint uns aus folgenden Gründen mit dem elektronentheoretischen Bild nicht in Einklang zu stehen: Während nämlich ein von einem elektrischen Strom (Leitungsstrom) durchflossener Körper im Magnetfeld eine Kraft erleidet, wäre dies nach Gleichung (1) nicht der Fall, wenn der im Magnetfeld befindliche Körper statt von einem Leitungsstrom von einem Polarisationsstrom $(\partial \mathfrak{D} / \partial t)$ durchsetzt wird. Nach Minkowski besteht also hier ein prinzipieller Unterschied zwischen einem Verschiebungsstrom und einem Leitungsstrom derart, daß ein Leiter nicht betrachtet werden kann als ein Dielektrikum von unendlich großer Dielektrizitätskonstante.

Angesichts dieser Sachlage schien es uns von Interesse zu sein, die ponderomotorischen Kräfte für beliebige magnetisierbare Körper auf elektronentheoretischem Wege abzuleiten. Wir geben im folgenden eine solche Ableitung, wobei wir uns aber auf ruhende Körper beschränken.

---

1) H. Minkowski, Gött. Nachr. 1908. p. 45.

§ 1. Kräfte, welche nicht von Geschwindigkeiten der Elementarteilchen abhängen.

Wir wollen uns bei der Ableitung konsequent auf den Standpunkt der Elektronentheorie stellen[1]; wir setzen also:

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + \mathfrak{P}, \tag{2}$$

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + \mathfrak{Q}, \tag{3}$$

wobei $\mathfrak{P}$ den elektrischen, $\mathfrak{Q}$ den magnetischen Polarisationsvektor bedeutet. Die elektrische bzw. die magnetische Polarisation denken wir uns bestehend in räumlichen Verschiebungen von an Gleichgewichtslagen gebundenen, elektrischen bzw. magnetischen Massenteilchen von Dipolen. Außerdem nehmen wir noch das Vorhandensein von nicht an Dipole gebundenen, beweglichen elektrischen Teilchen (Leitungselektronen) an. In dem Raume zwischen den genannten Teilchen mögen die Maxwellschen Gleichungen für den leeren Raum gelten, und es seien, wie bei Lorentz, *die Wechselwirkungen zwischen Materie und elektromagnetischem Felde ausschließlich durch diese Teilchen bedingt.* Dementsprechend nehmen wir an, daß die vom elektromagnetischen Felde auf das Volumenelement der Materie ausgeübten Kräfte gleich sind der Resultierenden der ponderomotorischen Kräfte, welche von diesem Felde auf alle in dem betreffenden Volumenelement befindlichen elektrischen und magnetischen Elementarteilchen ausgeübt werden. Unter Volumenelement der Materie verstehen wir stets einen so großen Raum, daß er eine sehr große Zahl von elektrischen und magnetischen Teilchen enthält. Die Grenzen eines betrachteten Volumenelementes muß man sich ferner stets so genommen denken, daß die Grenzfläche keine elektrische bzw. magnetische Dipole schneidet.

Wir berechnen zunächst diejenige auf einen elektrischen Dipol wirkende Kraft, welche daher herrührt, daß die Feldstärke $\mathfrak{E}$ an den Orten, an welchen sich die Elementarmassen des Dipols befinden, nicht genau dieselbe ist. Bezeichnet man

1) Der einfacheren Darstellung halber halten wir aber an der dualen Behandlung der elektrischen und magnetischen Erscheinungen fest.

mit $\mathfrak{p}$ den Vektor des Dipolmomentes, so erhält man für die X-Komponente der gesuchten Kraft den Ausdruck:

$$\mathfrak{f}_x = \mathfrak{p}_x \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial x} + \mathfrak{p}_y \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} + \mathfrak{p}_z \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial z}.$$

Denkt man sich den letzten Ausdruck für alle Dipole in der Volumeneinheit gebildet und summiert, so erhält man unter Berücksichtigung der Beziehung:

$$\sum \mathfrak{p} = \mathfrak{P}$$

die Gleichung:

$$(4) \qquad \mathfrak{F}_{1x} = \left\{\mathfrak{P}_x \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial x} + \mathfrak{P}_y \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} + \mathfrak{P}_z \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial z}\right\}.$$

Wenn die algebraische Summe der positiven und negativen Leitungselektronen nicht verschwindet, dann kommt zum Ausdruck (4) noch ein Term hinzu, den wir nun berechnen wollen. Die X-Komponente der auf ein Leitungselektron von der elektrischen Masse e wirkenden ponderomotorischen Kraft ist $e\,\mathfrak{E}_x$. Summiert man über alle Leitungselektronen der Volumeneinheit, so erhält man:

$$(5) \qquad \mathfrak{F}_{2x} = \mathfrak{E}_x \sum e.$$

Denkt man sich die betrachtete in der Volumeneinheit befindliche Materie von einer Fläche umschlossen, welche keine Dipole schneidet, so erhält man nach dem Gaussschen Satz und nach der Definition des Verschiebungsvektors $\mathfrak{D}$:

$$\sum e = \operatorname{div} \mathfrak{D},$$

so daß

$$(5a) \qquad \mathfrak{F}_{2x} = \mathfrak{E}_x \operatorname{div} \mathfrak{D}$$

wird. Die X-Komponente der von der elektrischen Feldstärke auf die Volumeneinheit der Materie ausgeübten Kraft ist daher gleich:

$$(6) \quad \mathfrak{F}_{e_x} = \mathfrak{F}_{1x} + \mathfrak{F}_{2x} = \mathfrak{P}_x \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial x} + \mathfrak{P}_y \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} + \mathfrak{P}_z \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial z} + \mathfrak{E}_x \operatorname{div} \mathfrak{D}.$$

Analog erhalten wir unter Berücksichtigung der Beziehung

$$\operatorname{div} \mathfrak{B} = 0$$

für die X-Komponente der von der magnetischen Feldstärke gelieferten Kraft:

$$(7) \qquad \mathfrak{F}_{mx} = \left\{\mathfrak{Q}_x \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial x} + \mathfrak{Q}_y \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} + \mathfrak{Q}_z \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial z}\right\}.$$

Es ist zu bemerken, daß für die Herleitung der Ausdrücke (6) und (7) keinerlei Voraussetzung gemacht werden muß über die Beziehungen, welche die Feldstärken $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ mit den Polarisationsvektoren $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{Q}$ verbinden.

Hat man es mit anisotropen Körpern zu tun, so liefern die elektrische bzw. die magnetische Feldstärke nicht nur eine Kraft, sondern auch Kräftepaare, welche sich auf die Materie übertragen. Das gesuchte Drehmoment ergibt sich leicht für die einzelnen Dipole und Summation über alle elektrischen und magnetischen Dipole in der Volumeneinheit. Man erhält:

$$\mathfrak{L} = \{[\mathfrak{P}\mathfrak{E}] + [\mathfrak{Q}\mathfrak{H}]\}. \tag{8}$$

Die Formel (6) liefert diejenigen ponderomotorischen Kräfte, welche bei elektrostatischen Problemen eine Rolle spielen. Wir wollen diese Gleichung für den Fall, daß es sich um isotrope Körper handelt, so umformen, daß sie einen Vergleich gestattet mit demjenigen Ausdrucke für die ponderomotorischen Kräfte, wie er in der Elektrostatik angegeben wird. Setzen wir

$$\mathfrak{P} = (\varepsilon - 1)\mathfrak{E},$$

so geht die Gleichung (6) über in:

$$\mathfrak{F}_{e_x} = \mathfrak{E}_x \operatorname{div}\mathfrak{D} - \frac{1}{2}\mathfrak{E}^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}(\varepsilon - 1)\mathfrak{E}^2.$$

Die ersten beiden Glieder dieses Ausdruckes sind identisch mit den aus der Elektrostatik bekannten. Das dritte Glied ist, wie man sieht, von einem Potential ableitbar. Handelt es sich um Kräfte, die auf einen im Vakuum befindlichen Körper wirken, so liefert das Glied bei Integration über den Körper keinen Beitrag. Handelt es sich aber um die ponderomotorische Wirkung auf Flüssigkeiten, so wird der dem dritten Glied entsprechende Anteil der Kraft bei Gleichgewicht durch eine Druckverteilung in der Flüssigkeit kompensiert.

§ 2. Kräfte, welche von den Geschwindigkeiten der Elementarteilchen abhängen.

Wir gehen jetzt über zu demjenigen Anteile der ponderomotorischen Kraft, welcher durch die Bewegungsgeschwindigkeiten der Elementarladungen geliefert wird.

Wir gehen aus vom Biot-Savartschen Gesetz. Auf ein stromdurchflossenes Volumenelement, welches sich in einem magnetischen Felde befindet, wirkt erfahrungsgemäß pro Volumeneinheit die Kraft:

$$\frac{1}{c}[\mathfrak{s}\,\mathfrak{H}],$$

falls die betrachtete, stromdurchflossene Materie nicht magnetisch polarisierbar ist. Für das Innere von magnetisch polarisierbaren Körpern wurde, soviel uns bekannt ist, bis jetzt jene Kraft gleich[1])

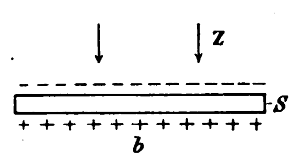
$$\frac{1}{c}[\mathfrak{s}\,\mathfrak{B}]$$

gesetzt, wobei $\mathfrak{B}$ die magnetische Induktion bedeutet. Wir wollen nun zeigen, daß *auch* im Falle, daß das stromdurchflossene Material *magnetisch polarisierbar ist*, die auf das stromdurchflossene Volumenelement wirkende Kraft erhalten wird, wenn man zu der durch die Gleichung (7) ausgedrückten Kraft noch die Volumenkraft:

$$\mathfrak{F}_s = \frac{1}{c}[\mathfrak{s}\,\mathfrak{H}] \tag{9}$$

hinzufügt. Wir wollen dies zuerst an einem einfachen Beispiel anschaulich machen.

Der unendlich dünne im Querschnitt gezeichnete Streifen S erstrecke sich senkrecht zur Papierebene nach beiden Seiten ins Unendliche. Er bestehe aus magnetisch polarisierbarem Material und befinde sich in einem homogenen Magnetfelde $\mathfrak{H}_a$, dessen Richtung durch die Pfeile (vgl. Figur) angedeutet ist. Wir fragen nach der auf den Materialstreifen wirkenden Kraft, falls derselbe von einem Strome $\mathfrak{i}$ durchflossen ist.



Die Erfahrung lehrt, daß diese Kraft von der magnetischen Permeabilität des Leitermateriales unabhängig ist, und man schloß daraus, daß es nicht die Feldstärke $\mathfrak{H}$, sondern die magnetische Induktion $\mathfrak{B}_i$ sein müsse, welche für die pondero-

1) Vgl. z. B. auch M. Abraham, Theorie der Elektrizität 2. p. 319. 1905.

motorische Kraft maßgebend ist, denn im Innern des Streifens ist die magnetische Induktion $\mathfrak{B}_i$ gleich der außerhalb des Streifens wirkenden Kraft $\mathfrak{H}_a$, unabhängig von dem Werte der Permeabilität des Streifens, während die im Innern des Streifens herrschende Kraft $\mathfrak{H}_i$ bei gegebenem äußeren Felde von μ abhängt. Dieser Schluß ist aber nicht stichhaltig, weil die ins Auge gefaßte ponderomotorische Kraft nicht die einzige ist, welche auf unseren Materialstreifen wirkt. Das äußere Feld $\mathfrak{H}_a$ induziert nämlich auf der Oberseite und Unterseite des Materialstreifens magnetische Belegungen von der Dichte[1]: $\mathfrak{H}_a(1 - 1/\mu)$, und zwar auf der Oberseite eine negative, auf der Unterseite eine positive Belegung. Auf jede dieser Belegungen wirkt eine von dem im Streifen fließenden Strom erzeugte Kraft von der Stärke $\mathfrak{i}/2b$ pro Längeeinheit des Streifens[2], welche magnetische Kraft an der Oberseite und Unterseite verschieden gerichtet ist. Die so resultierenden ponderomotorischen Kräfte addieren sich, so daß wir die ponderomotorische Kraft erhalten: $(1 - 1/\mu)\mathfrak{H}_a \mathfrak{i}$. Diese Kraft scheint bis jetzt nicht berücksichtigt worden zu sein.

Die auf die Längeeinheit unseres Streifens im ganzen ausgeübte Kraft ist nun gleich der Summe der soeben berechneten und der auf die Volumenelemente des Streifens infolge des Stromdurchganges im Magnetfeld wirkenden Kraft R. Da die gesamte auf die Längeeinheit wirkende ponderomotorische Kraft erfahrungsgemäß gleich $\mathfrak{i}\,\mathfrak{H}_a$ ist, so besteht die Gleichung:

$$\left(1 - \frac{1}{\mu}\right)\mathfrak{i}\,\mathfrak{H}_a + R = \mathfrak{i}\,\mathfrak{H}_a$$

oder

$$R = \frac{\mathfrak{i}\,\mathfrak{H}_a}{\mu} = \mathfrak{i}\,\mathfrak{H}_i.$$

Man sieht also, daß für die Berechnung der ponderomotorischen Kraft R, welche auf stromdurchflossene Volumenelemente

---

1) Die Dichte ist nämlich gleich:

$$\mathfrak{Q}_i = \mathfrak{B}_i - \mathfrak{H}_i = \mathfrak{H}_a\left(1 - \frac{1}{\mu}\right).$$

2) Statt dieser auf die Belegungen wirkenden Kräfte hätten wir streng genommen nach den Resultaten des vorigen Paragraphen allerdings Volumenkräfte einführen müssen, was jedoch ohne Belang ist.

wirkt, nicht die Induktion $\mathfrak{B}_i$, sondern die Feldstärke $\mathfrak{H}_i$ maßgebend ist.

Um jeden Zweifel zu beseitigen, wollen wir noch ein Beispiel behandeln, aus welchem man ersieht, daß das Prinzip der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung den von uns gewählten Ansatz fordert.

Wir denken uns einen zylindrischen, von leerem Raum umgebenen und vom Strom $\mathfrak{s}$ durchflossenen Leiter, welcher sich längs der X-Achse eines Koordinatensystems beiderseits ins Unendliche erstreckt. Die Materialkonstanten des Leiters, sowie die im folgenden auftretenden Feldvektoren seien von x unabhängig, aber Funktionen von y und z. Der Leiter sei ein magnetisch harter Körper und besitze eine Magnetisierung quer zur X-Achse. Wir nehmen an, daß ein äußeres Feld auf den Leiter nicht wirkt, daß also die magnetische Kraft $\mathfrak{H}$ in großen Entfernungen vom Leiter verschwindet.

Es ist klar, daß auf den Leiter als Ganzes keine ponderomotorische Kraft wirkt, denn es würde zu dieser Wirkung keine Gegenwirkung angebbar sein. Wir wollen nun zeigen, daß bei Wahl unseres Ansatzes jene Kraft in der Tat verschwindet. Die gesamte auf die Längeeinheit unseres Leiters in der Richtung der Z-Achse wirkende Kraft läßt sich darstellen gemäß den Gleichungen (7) und (9) in der Form:

$$K = \int \left(\mathfrak{Q}_y \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} + \mathfrak{Q}_z \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial z} \right) df + \int \frac{1}{c} \mathfrak{s}_x \mathfrak{H}_y \, df, \tag{10}$$

wobei df ein Flächenelement der YZ-Ebene bedeutet. Wir nehmen an, daß sämtliche in Betracht kommende Größen an der Oberfläche des Leiters stetig sind. Wir behandeln zuerst das erste Integral der Gleichung (10). Es ist:

$$\mathfrak{Q}_y \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} + \mathfrak{Q}_z \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial z} = \frac{\partial \mathfrak{Q}_y \mathfrak{H}_z}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{Q}_z \mathfrak{H}_z}{\partial z} - \mathfrak{H}_z \left(\frac{\partial \mathfrak{Q}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{Q}_z}{\partial z} \right).$$

Setzt man die rechte Seite dieser Gleichung in unser Integral ein, so verschwinden bei Integration über die YZ-Ebene die beiden ersten Glieder, da die Kräfte im Unendlichen verschwinden. Das dritte Glied kann unter Berücksichtigung:

$$\operatorname{div} \mathfrak{B} = 0$$

umgeformt werden, so daß unser Integral die Form annimmt:

$$\int \mathfrak{H}_z \left(\frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial z} \right) df.$$

Nun ist:

$$\mathfrak{H}_z \left(\frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial z} \right) = \frac{\partial \mathfrak{H}_y \mathfrak{H}_z}{\partial y} + \frac{1}{2} \frac{\partial \mathfrak{H}_z^2}{\partial z} - \mathfrak{H}_y \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y}.$$

Bei der Integration verschwinden aber die beiden Glieder $\frac{\partial \mathfrak{H}_y \mathfrak{H}_z}{\partial y} + \frac{1}{2} \frac{\partial \mathfrak{H}_z^2}{\partial z}$. Das Glied $-\mathfrak{H}_y \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y}$ läßt sich umformen mittels der Maxwellschen Gleichungen in:

$$-\frac{1}{c} \mathfrak{H}_y \left\{ \mathfrak{s}_x + \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} \right\},$$

so daß wir endlich die Gleichung (10) schreiben können:

$$R = -\frac{1}{c} \int \mathfrak{H}_y \left\{ \mathfrak{s}_x + \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} \right\} df + \frac{1}{c} \int \mathfrak{s}_x \mathfrak{H}_y df$$

$$= -\frac{1}{c} \int \mathfrak{H}_y \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} df = -\frac{1}{2c} \int \frac{\partial \mathfrak{H}_y^2}{\partial x} df.$$

Das letzte Integral wird Null, weil im Unendlichen die Kräfte verschwinden. —

Nachdem wir so die Kraft festgestellt haben, welche auf von einem Leitungsstrom durchflossene Materie wirkt, erhalten wir die Kraft, die auf einen von einem Polarisationsstrom durchsetzten Körper wirkt, indem wir beachten, daß Polarisationsstrom und Leitungsstrom in bezug auf elektrodynamische Wirkung vom Standpunkt der Elektronentheorie durchaus äquivalent sein müssen.

Durch Berücksichtigung der Dualität von magnetischen und elektrischen Erscheinungen erhält man auch noch die Kraft, welche auf einen von einem magnetischen Polarisationsstrom durchsetzten Körper im elektrischen Felde ausgeübt wird. Als Gesamtausdruck für diejenigen Kräfte, welche von der Geschwindigkeit der Elementarteilchen abhängen, erhalten wir auf diese Weise die Gleichungen:

$$(11) \qquad \mathfrak{F}_a = \frac{1}{c} [\mathfrak{s} \mathfrak{H}] + \frac{1}{c} \left[\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} \mathfrak{H} \right] + \frac{1}{c} \left[\mathfrak{E} \frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial t} \right].$$

§ 3. Gleichheit von actio und reactio.

Addiert man die Gleichungen (6), (7) und (11), so erhält man den Gesamtausdruck für die X-Komponente der pro Volumeneinheit auf die Materie wirkenden ponderomotorischen Kraft in der Form:

$$\begin{aligned}\mathfrak{F}_x = \mathfrak{E}_x \operatorname{div} \mathfrak{D} &+ \mathfrak{P}_x \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial x} + \mathfrak{P}_y \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} + \mathfrak{P}_z \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial z}\\ &+ \mathfrak{Q}_x \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial x} + \mathfrak{Q}_y \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} + \mathfrak{Q}_z \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial z}\\ &+ \frac{1}{c}[\mathfrak{s}\mathfrak{H}]_x + \frac{1}{c}\left[\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t}\mathfrak{H}\right]_x + \frac{1}{c}\left[\mathfrak{E}\frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial t}\right]_x.\end{aligned}$$

Die Gleichung kann man auch schreiben:

$$\begin{aligned}\mathfrak{F}_x = \mathfrak{E}_x \operatorname{div} \mathfrak{E} &+ \frac{1}{c}[\mathfrak{s}\mathfrak{H}]_x + \frac{1}{c}\left[\frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t}\mathfrak{H}\right]_x + \mathfrak{H}_x \operatorname{div} \mathfrak{H} + \frac{1}{c}\left[\mathfrak{E}\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}\right]_x\\ &+ \frac{\partial (\mathfrak{P}_x \mathfrak{E}_x)}{\partial x} + \frac{\partial (\mathfrak{P}_y \mathfrak{E}_x)}{\partial y} + \frac{\partial (\mathfrak{P}_z \mathfrak{E}_x)}{\partial z}\\ &+ \frac{\partial (\mathfrak{Q}_x \mathfrak{H}_x)}{\partial x} + \frac{\partial (\mathfrak{Q}_y \mathfrak{H}_x)}{\partial y} + \frac{\partial (\mathfrak{Q}_z \mathfrak{H}_x)}{\partial z} - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}[\mathfrak{E}\mathfrak{H}]_x.\end{aligned}$$

Ersetzt man

$$\frac{1}{c}\left(\sigma + \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t}\right) \quad \text{und} \quad \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}$$

mittels der Maxwellschen Gleichungen durch curl $\mathfrak{H}$ bzw. durch curl $\mathfrak{E}$, so erhält man durch eine einfache Umformung:

$$\mathfrak{F}_x = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial \mathfrak{S}_x}{\partial t}, \tag{12}$$

wobei gesetzt ist[1]):

$$\left\{\begin{aligned} X_x &= -\tfrac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2) + \mathfrak{E}_x \mathfrak{D}_x + \mathfrak{H}_x \mathfrak{B}_x,\\ X_y &= \mathfrak{E}_x \mathfrak{D}_y + \mathfrak{H}_x \mathfrak{B}_y,\\ X_z &= \mathfrak{E}_x \mathfrak{D}_z + \mathfrak{H}_x \mathfrak{B}_z,\\ \mathfrak{S}_x &= c\,[\mathfrak{E}\mathfrak{H}]_x.\end{aligned}\right. \tag{13}$$

---

1) Hr. Geheimrat Wien hatte die Güte, uns darauf aufmerksam zu machen, daß bereits H. A. Lorentz die ponderomotorischen Kräfte für nicht magnetisierbare Körper in dieser Form angegeben hat. Enzykl. d. mathem. W. 5. p. 247.

Entsprechende Gleichungen gelten für die beiden anderen Komponenten der ponderomotorischen Kraft.

Integriert man (12) über den unendlichen Raum, so erhält man, falls im Unendlichen die Feldvektoren verschwinden, die Gleichung:

$$\int \mathfrak{F}_x \, d\tau = -\frac{1}{c^2}\int d\tau \, \frac{d\,\mathfrak{S}_x}{d\,t}. \tag{14}$$

Sie sagt aus, daß unsere ponderomotorischen Kräfte bei Einführung der elektromagnetischen Bewegungsgröße dem Satz von der Gleichheit von actio und reactio genügen.

Bern, 7. Mai 1908.

(Eingegangen 13. Mai 1908.)

7. *Über das Verhältnis der spezifischen Wärmen $c_p/c_v = k$ in trockener, kohlensäurefreier atmosphärischer Luft als Funktion des Druckes bei den Temperaturen 0° und −79,3° C.;*

von Peter Paul Koch.

(Zum Teil gekürzter Abdruck aus den Abhandlungen der Kgl. Bayer. Akademie der Wissensch. II. Kl. XXIII. Bd. II. Abt. 1907.)

(Hierzu Taf. I.)

Eine im Jahre 1899 veröffentlichte Abhandlung Witkowskis[1]) enthält sehr interessante Ergebnisse in bezug auf das Verhältnis der spezifischen Wärmen in atmosphärischer Luft bei den Temperaturen von 0° und rund −79° und Drucken bis 100 Atm. Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen auf Veranlassung von Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Röntgen zum Zweck der Ausdehnung auf ein größeres Druckintervall und einer möglichst exakten Nachprüfung.

Den Messungen zugrunde liegt die Beziehung:

$$C = \sqrt{-v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta k}\,. \tag{1}$$

Dabei ist C die Schallgeschwindigkeit unter den in Betracht kommenden Bedingungen von Druck und Temperatur, $-v(\partial p/\partial v)_\vartheta$ ist der isotherme Elastizitätskoeffizient und v das spezifische Volumen der Luft beim Druck p und der Temperatur ϑ, $k = C_p/C_v$ ist das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen.

Dieser Gleichung zufolge gliedert sich die vorliegende Arbeit in drei Hauptabschnitte. Im ersten wird die Messung der Schallgeschwindigkeit beschrieben, im zweiten die Bestimmung der Isothermen und im dritten werden die so gewonnenen Werte zur Berechnung von k verknüpft.

---

1) A. W. Witkowski, Bull. intern. de l'Acad. des Sc. de Cracovie. Mars 1899.

Erster Teil.

Die Schallgeschwindigkeit in atmosphärischer Luft bei Drucken bis 200 Atm. und den Temperaturen 0° und −79,3° C.

Methode.

Die Schallgeschwindigkeit in Luft unter den angeführten Bedingungen von Druck und Temperatur wird in Beziehung gesetzt zu der Schallgeschwindigkeit in Luft von Zimmertemperatur und Atmosphärendruck mit Hilfe der Kundtschen Staubfiguren.

Ein Stahlstab wird an zwei Stellen auf $^1/_4$ seiner Länge von den Enden eingeklemmt. Longitudinal angerieben veranlaßt er stehende, durch ein leichtes Pulver sichtbar gemachte Wellen, in zwei über seine Enden geschobenen Röhren. Das eine davon (Untersuchungsrohr) enthält komprimierte Luft von 0° oder −79°, das andere (Kontrollrohr) Luft unter normalen Bedingungen.

Das Verhältnis der Wellenlängen in beiden Röhren gibt das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten.

Versuchsanordnung.

Schallquelle.

Als Schallquelle diente ein Stahlstab *St* (Fig. 1) von 910 mm Länge und 8,2 mm Durchmesser. Er trug an seinen Enden zum Übertragen der Schwingungen an die Luft in den

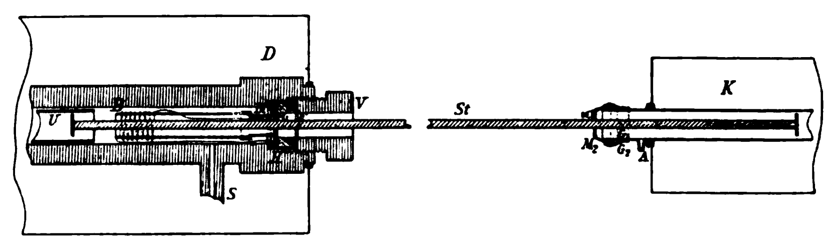


Fig. 1.

Wellenrohren kreisförmige Stahlplatten von 24 mm Durchmesser und 1,1 mm Dicke hart aufgelötet. Auf ca. $^1/_4$ seiner Länge von den Enden befanden sich auf der einen Seite eine Messingplatte M_1 (Durchmesser 51 mm, Dicke 5,5 mm) zum Befestigen am Druckzylinder *D*, auf der anderen Seite eine Messinghülse M_2 zum Ansetzen an das Kontrollrohr *K*.

Die richtige Lage von M_1 und M_2 am Stahlstab wurde experimentell ermittelt: Ein Klemmen an dieser Stelle mit einer Zange darf keine merkliche Dämpfung des Longitudinaltones verursachen.

Druckzylinder und Untersuchungsrohr. Kontrollrohr.

Der im Institut vorhandene Druckzylinder war von Ducretet-Paris geliefert.

Er trug einen seitlichen Ansatz S zur Zuführung der Druckluft. Das Festklemmen des Stahlstabes am Zylinder erfolgte mit Hilfe eines Verschlußschraubenstückes V mit viereckigem Kopf und zylindrischer Bohrung durch die am Stahlstab festgelötete Messingplatte M_1.[1]) Abgedichtet wurde durch einen zwischen M_1 und das Auflager des Druckzylinders eingelegten Blei- oder Lederring.

Die Innendimensionen des Zylinders bestimmten die Maße des einzuschiebenden Untersuchungsrohres U. Der verfügbare Raum war zylindrisch, 100 cm lang und hatte 34 mm Durchmesser im Lichten. Deshalb waren die Untersuchungsrohre Glasröhren von ca. 80 cm Länge und ca. 30 mm Durchmesser im Lichten. Die Wandstärke betrug etwa 1,5 mm. Die Röhren länger zu wählen, hätte keinen Zweck gehabt, weil der Stahlstab etwas über 22 cm in den Druckzylinder hineinragte. Sie trugen, um ein Herumrutschen zu verhüten, an den Enden Papierstreifen, die bewirkten, daß das Rohr gerade noch mit sanfter Reibung in den Zylinder paßte.

Die Dimensionen der Kontrollrohre waren die gleichen wie bei den Untersuchungsröhren. Sie trugen einen seitlichen Ansatz A zum Durchleiten trockener Luft. Die Befestigung des Stahlstabes am Kontrollrohr und der luftdichte Abschluß des letzteren erfolgte mit Hilfe der Messinghülse M_2 durch einen auf das Kontrollrohr geschobenen Gummiring G_1 und einen über Messinghülse und Kontrollrohr gezogenen Gummischlauch G_2. Auf der anderen Seite war das Kontrollrohr verschließbar durch einen Gummistopfen.

---

1) Weil sich das Verschlußstück nicht weit genug einschrauben ließ, um die Platte M_1 selbst zu fassen, war auf diese der in der Figur zwischen M_1 und F angedeutete Messingring aufgelötet.

Druckluftanlage.

Zur Herstellung der Druckluft wurde der im Kellergeschoß des Instituts aufgestellte Kompressor der Lindeschen Luftverflüssigungsanlage benutzt (Fig. 2).

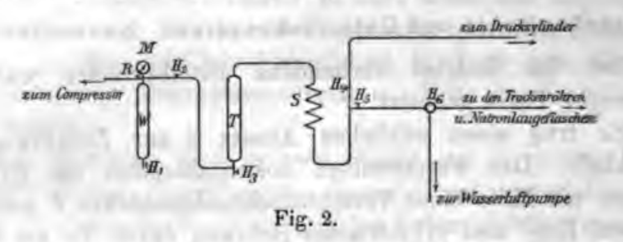


Fig. 2.

Von einem 7-pferdigen Elektromotor angetrieben, preßt er die von außen angesaugte Luft in zwei Stufen auf maximal 200 Atm. Die Druckluft tritt durch ein Rückschlagventil *R* in den Wasserabscheider *W*, in dem sich der Hauptteil des zum Schmieren der Kompressorstulpen eingespritzten Wassers absetzt. Es wird durch das Ventil H_1 abgelassen. Auf dem oberen Ende des Wasserabscheiders sitzt das zum Messen des Druckes benutzte Federmanometer *M* von Schäffer und Budenberg, Magdeburg-Buckau. Durch das Ventil H_2 geht die Luft in das mit einem Auslaßventil H_3 versehene Trockenrohr *T* und durchstreicht in diesem von unten nach oben eine etwa 1 m lange Säule (Durchmesser ca. 7 cm) von feinkörnigem Chlorcalcium und Natronkalk zur Absorption von Wasserdampf und Kohlensäure. Schließlich passiert die Luft ein Schlangenrohr *S*, das mit einem Kochsalz–Eisgemisch auf rund -25^0 abgekühlt wird, ebenfalls zum Zweck des Festhaltens von Wasserdampf und geht durch ein mit zwei Ventilen H_4 H_5 versehenes *T*-Stück und durch ein ca. 25 m langes Kupferrohr zu dem Druckzylinder im zu ebener Erde gelegenen Zimmer des Beobachters.

Vom Ventil H_5 im Keller führt eine Bleileitung zu einem Dreiweghahn H_6 und von dort zu einer Wasserluftpumpe, um die ganze Anlage evakuieren und dann trockene kohlensäurefreie Luft einlassen zu können. Die Dichtungen an Ventilen und Verschraubungen erfolgten durch Leder, Vulkanfiber oder Blei. Letzteres erwies sich als besonders zuverlässig. Es

machte geringe Mühe, in der ganzen Anlage den Druck selbst bei 200 Atm. länger als 1 Stunde innerhalb der Meßmöglichkeit des Manometers von ca. 1 Atm. konstant zu halten.

Temperaturbäder und Temperaturmessung.

Das Kontrollrohr wurde bei den definitiven Versuchen auf Zimmertemperatur gehalten. Der Druckzylinder mit eingelegtem Untersuchungsrohr befand sich bei den Versuchen der ersten Reihe in schmelzendem Eise, bei denen der zweiten in einem Gemisch von absolutem Alkohol und fester Kohlensäure.

Das Kontrollrohr lag in einem oben offenen Zinkkasten von $93 \times 16 \times 16$ cm. Die Befestigung am Kasten erfolgte durch zwei auf das Rohr aufgeschobene Gummistopfen, die in zwei in den Seitenwänden des Kastens angebrachte Löcher hineinpaßten. Der erwähnte seitliche Ansatz des Kontrollrohres kam außerhalb des Kastens zu liegen. In den Kasten wurde Wasser von Zimmertemperatur eingefüllt. Zur Temperaturbestimmung dienten zwei in ganze Grade geteilte Thermometer, die in zwei am Zinkkasten befestigten Messinghaltern steckten, so daß ihre Kugeln sich dicht neben dem Kontrollrohr befanden.

Bei den ersten Probeversuchen war das Kontrollrohr mit schmelzendem Eis umgeben. Die so erhaltenen Resultate stimmten sehr schlecht untereinander, wie es scheint eine Folge von Luftströmungen, hervorgerufen durch die Temperaturdifferenz zwischen der auf 0^0 abgekühlten Mitte des Kontrollrohres und den auf Zimmertemperatur befindlichen Enden.

Der Druckzylinder lag für die 0^0-Versuche gleichfalls in einem oben offenen Zinkkasten auf zwei Holzstützen. Die Maße des Kastens waren $122 \times 25 \times 25$ cm. In der einen Schmalseite befand sich eine kreisförmige Öffnung, die gestattete, den Druckzylinder, durch einen Gummiring gedichtet, so einzupassen, daß er wenige Millimeter über die Außenseite des Kastens herausragte. So war es auf bequeme Art möglich, von der Außenseite des Kastens her das Untersuchungsrohr in den Druckzylinder einzuführen, den Stahlstab einzusetzen und den Verschlußkopf zuzuschrauben.

Als Alkohol–Kohlensäuretemperaturbad diente ein bedeutend kleineres Gefäß aus drei ineinandergesteckten spiegel-

blanken zylindrischen Weißblechkästen, die voneinander durch zwei Filzlagen thermisch isoliert waren. Die Gefäße waren oben offen und konnten durch einen Blechdeckel geschlossen werden. Der innerste Kasten war 114 cm lang und hatte 15 cm Durchmesser i. L. Der Druckzylinder lag auf zwei entsprechend geformten Holzstützen und war in der eben beschriebenen Art durch die eine Seitenwand des Kühlgefäßes durchgeführt.

Um Klarheit zu gewinnen, ob und in welcher Zeit die Luft im Druckzylinder die Temperatur der umgebenden Bäder annimmt, wurde ein Bolometer eingeführt. Auf ein Glasrohr von 30 mm äußerem Durchmesser und 1,5 mm Wandstärke war ein Gewinde von 0,6 mm Ganghöhe und 32 Windungen eingeätzt und in dieses ein Platindraht von 0,05 mm Dicke, bezogen von Heraeus-Hanau, eingelegt. Der Draht wurde in der üblichen Weise vor und nach dem Aufwickeln elektrisch ausgeglüht. Der Widerstand bei 0° betrug etwa 130 Ohm. Der Draht war vor Beschädigung geschützt durch ein zylindrisch gebogenes Glimmerplättchen, das durch einen aufgeschobenen Messingring gehalten wurde.

Dieses Bolometer B (Fig. 1), das den Stahlstab konzentrisch umfaßte ohne ihn zu berühren, war auf die Platte M_1 aufmontiert, so daß es mit dem Stahlstab als Ganzes in den Druckzylinder eingesetzt werden konnte. Es kam etwa 14 cm von der Platte M_1 entfernt in den Zylinder zu liegen und blieb somit noch etwa 8 cm vom Anfang des Untersuchungsrohres entfernt.

Folgender Weg wurde gewählt, um beide Zuleitungen zum Bolometer voneinander isoliert druckdicht nach außen zu führen:

Der Stahlstab wurde vom Druckzylinder elektrisch isoliert, dadurch, daß M_1 ganz mit isolierendem Material umgeben wurde. Auf der Seite von M_1, die vom Verschlußstück gefaßt wurde, lag ein Vulkanfiberring F, der Zylindermantel von M_1 war mit einem Hartgummiring H umgeben, und zwischen M_1 und dem Druckzylinderauflager lag ein gefetteter Lederring L, der zugleich als Dichtung diente. Die eine Zuleitung des Bolometers ging zur Messingplatte M_1. Eine auf die Messinghülse M_2 aufgesetzte Klemmschraube vermittelte

die Weiterleitung nach außen. Die andere Bolometerzuleitung ging zur Bleidichtung *Bl* zwischen der Lederdichtung *L* und dem Auflager. Die Bleidichtung wurde durch Zuschrauben des Verschlußstückes energischst gegen das Druckzylinderauflager gepreßt und vermittelte einen exakten metallischen Kontakt mit dem Druckzylinder. Die Weiterleitung nach außen erfolgte durch einen an die Außenseite des Druckzylinders angelöteten Draht.

Gang der Versuche.

Mit der beschriebenen Anordnung wurden nach einer Vorversuchsreihe, bei der Kontroll- und Untersuchungsuhr sich auf Zimmertemperatur befanden, und die zur Orientierung diente, zwei Hauptmeßreihen ausgeführt.

Es ist zuerst eine Beschreibung des Arbeitsverfahrens bei der 0°-Reihe gegeben. Dann folgen Bemerkungen über die —79°-Reihe, soweit Abänderungen gegenüber der 0°-Reihe eintreten mußten.

Vorbereitung der Wellenröhren und des Druckzylinders.

Die Wellenröhren wurden ein für allemal sorgfältigst chemisch gereinigt mit Salpetersäure und Kalilauge. Vor jedem Versuch wurden sie mit frischem trockenem Fensterputzpapier ausgewischt, über einem Bunsenbrenner erhitzt und während sie noch heiß waren, etwa eine halbe Stunde lang trockene Luft in langsamem Strome durchgesogen. Dann wurde Lykopodium eingefüllt, das längere Zeit zu dünner Schicht ausgebreitet in einem Schwefelsäure-Exsikkator gestanden hatte. Die Pulvermenge wurde möglichst gering genommen. Durch die mit Lykopodium beschickten Röhren wurde noch einige Stunden trockene Luft durchgesogen.

Während dieser Zeit wurde vom Kompressor her etwa 20 Min. lang trockene Luft durch den Druckzylinder geblasen.

Einsetzen des Untersuchungsrohres.

Dann wurde das Untersuchungsrohr, am hinteren Ende durch einen Gummistopfen oder bei der tiefen Temperatur durch eine federnde Metallplatte verschlossen, in den Zylinder eingeschoben. Dabei wurde es einige Grade um seine Längs-

achse gedreht, so daß das Pulver seitlich etwas erhöht an die Röhrenwand zu liegen kam, die bekannte Maßregel, um gute Staubfiguren zu erhalten.

Sehr wichtig ist es, die Tiefe, bis zu der das Wellenrohr in den Druckzylinder eingeschoben werden muß, richtig zu treffen, denn weder die Stellung bester Resonanz, bei der der Abstand von der schallübertragenden Endplatte des Stahlstabes bis zu dem das Rohr abschließenden Pfropfen eine ganze Anzahl stehender Wellen beträgt, noch die um eine halbe Wellenlänge verschobene Stellung schlechtester Resonanz gibt brauchbare Figuren. Im ersten Fall werden die Staubfiguren verwischt, wie es scheint durch zu große Intensität der Schallschwingungen, im zweiten Fall gibt es überhaupt keine Figuren. Die besten Resultate erzielt man bei einer Zwischenstellung. Da diese im voraus nie genau zu ermitteln ist, weil unter sonst gleichen Umständen die Wellenlänge des Stahlstabtones variiert (vgl. p. 574), so ist das Auftreten guter Figuren etwas Glückssache und ein beträchtlicher Prozentsatz der Versuche schlägt ganz fehl.

Einsetzen des Kontrollrohres. Abwarten der Temperaturkonstanz.

Nach dem Einführen des Untersuchungsrohres in den Druckzylinder wurde der Stahlstab eingesetzt und das Verschlußstück behutsam eingeschraubt. Nun wurde auf der anderen Seite des Stahlstabes das im Zinkkasten liegende Kontrollrohr in der beschriebenen Art befestigt.

Während durch das Kontrollrohr mit Hilfe des seitlichen Ansatzes und eines durchbohrten Gummistopfens trockene kohlensäurefreie Luft durchgesogen wurde, wurde der Druckzylinder zweimal auf etwa 15 mm Quecksilberdruck vom Maschinenraum her ausgepumpt und trockene, kohlensäurefreie Luft eingelassen. Unterdessen wurde in die Zinkwanne des Kontrollrohres Wasser von Zimmertemperatur eingegossen und die Thermometer eingesetzt. Gleichzeitig wurde der Zinkkasten des Druckzylinders mit gestoßenem Eis und Wasser gefüllt.

Hierauf wurde durch den Kompressor der vorgesehene Druck hergestellt, was, um auf 200 Atm. zu kommen, etwa

30 Min. dauerte. Jetzt wurde auch der Luftstrom durch das Kontrollrohr abgestellt und das ganze System zum Erreichen konstanter Temperatur sich selbst überlassen. Das Wasserbad des Kontrollrohres wurde öfters energisch umgerührt und der Gang der beiden Thermometer notiert. Ebenso wurde der Widerstand des Bolometers im Untersuchungsrohr verfolgt. Die Zeit, die verstrich, vom Einfüllen des Eises bis zum Konstantwerden des Bolometerwiderstandes, betrug etwa eine Stunde, wobei das Herstellen des Druckes nur bei den ersten Kolbenhüben des Kompressors einen kleinen Einfluß auf den Temperaturgang ausübte. Daß der endgültige Bolometerwiderstand wirklich 0° entsprach, ergab die vorherige Eichung (vgl. p. 562).

Vom Druckpumpen bis zum Erzeugen der Staubfiguren wurde etwa 75 Min. gewartet, um der Temperaturkonstanz ganz sicher zu sein. Dabei wurde der Eisvorrat bzw. der Vorrat an Alkohol–Kohlensäuregemisch im Kühlkasten des Druckzylinders ständig aufs sorgfältigste kontrolliert.

Nachdem die Verhältnisse so festgelegt waren, wurde bei den späteren Versuchen das Bolometer weggelassen, weil es die Handhabung des Stahlstabes immerhin etwas umständlich machte.

Anreiben des Stahlstabes. Druckablesung.

Nun wurde der Stahlstab durch einen kolophoniumbestreuten Filz angerieben. Es wurde darauf geachtet, möglichst kurz und möglichst nur einmal anzureiben. Die Intensität des Anreibens wurde so schwach gehalten, daß sich im Kontrollrohr gerade noch Staubfiguren bildeten. Man konnte dann sicher sein, daß auch im Untersuchungsrohr Figuren entstanden waren, wenn überhaupt richtige Resonanz vorhanden war. Denn in komprimierter Luft bilden sich die Figuren viel leichter wegen der größeren Dichte der schwingenden Luft. Zu intensives Anreiben war zu vermeiden wegen der Bildung unregelmäßiger Staubfiguren (vgl. p. 565).

Sofort nach dem Anstreichen wurde das Manometer nebst danebenhängendem Thermometer abgelesen und dann die Luft aus dem Drucksystem durch Öffnen des Ventils H_3 langsam abgelassen. Schließlich wurde das Untersuchungsrohr aus dem

Druckzylinder herausgenommen und mit einem Kork verschlossen stehen gelassen, bis es Zimmertemperatur angenommen hatte.

Ablesen der Wellenlängen.

Zum Bestimmen der Wellenlänge im Kontrollrohr trug der Zinkkasten, aus dem vor dem Ablesen das Wasser entfernt wurde, zwei Messingstutzen, auf die ein Messingmaßstab parallel zum Wellenrohr in einigen Millimetern Abstand so aufgeschraubt werden konnte, daß er mit seiner geteilten Fläche auf die Höhe der Achse des Wellenrohres zu liegen kam.

Auf das Rohr wurde federnd aufgeschoben eine parallel zur Achse aufgeschlitzte, innen geschwärzte Messinghülse mit scharfem weißen Strich senkrecht zur Achse. Dieses bekannte Verfahren gestattet ein exaktes Einstellen des Striches auf die Knoten der Figuren. Ein mit der Messinghülse verbundenes Messingblech mit Index vermittelte die Ablesung der Einstellung auf dem Maßstabe. Die Ablesung der Knoten erfolgte je zweimal, indem man die Reihe der Figuren nach der einen und nach der entgegengesetzten Richtung durchlief. Je zwei bis drei Wellen am Stempel des Stahlstabes und am Ende des Wellenrohres wurden nicht mitgemessen.[1]

Um die Wellen im Untersuchungsrohr abzulesen, wurde es mit Hilfe zweier Klammern direkt auf den Maßstab aufgeklemmt. Die Einstellung auf die Knoten erfolgte mit einer Messinghülse ähnlich der beschriebenen, die Ablesung am Maßstab durch Visieren über den Rand der Hülse.

Damit war der Versuch beendet und es begannen die Vorbereitungen für den nächsten. Ein jeder solcher Versuch dauerte einen halben Tag. Ein Vorteil dabei war die Möglichkeit der Benutzung desselben Kontroll- und Untersuchungsrohres bei sämtlichen Versuchen der 0°-Reihe.

Abweichungen von dem beschriebenen Verfahren bei den Versuchen der – 79°-Reihe.

Das langsame Arbeiten verbot sich von selbst bei den Versuchen, bei denen der Druckzylinder in einem Bad von absolutem Alkohol und fester Kohlensäure lag, wegen der Kosten. Da die Zeit fehlte, nach jedem Versuch die Wellen-

1) A. Kundt, Pogg. Ann. 135. p. 337. 1868.

röhren zu reinigen, mit neuem Pulver zu beschicken und zu trocknen, wurden zwei Kontrollrohre, jedes in der beschriebenen Art, in einem Zinkkasten montiert und drei Untersuchungsrohre benutzt. Die Vorbehandlung war dann wie oben.

Recht umständlich war das Herstellen und Erhalten des Temperaturbades für den Druckzylinder. Nachdem das dreiwandige Kühlgefäß etwa zur Hälfte mit absolutem Alkohol gefüllt war, wurde feste Kohlensäure zugesetzt, die aus großen, ca. 20 kg flüssige Kohlensäure fassenden Bomben, durch direktes Ausströmen in einen Samtbeutel erhalten wurde. Ein schlimmer Mißstand war das sehr bald eintretende Verstopfen der Ausströmungsöffnung durch das stets in den Bomben enthaltene und in der Öffnung gefrierende Wasser. Um Zeitverluste möglichst zu vermeiden, wurden deshalb mehrere Bomben gleichzeitig in Anbruch genommen.

Das Kühlgefäß faßte ca. 17 Liter Gemisch. Die Schichtdicke des Bades rings um den Zylinder betrug ca. 3 cm. Der Gesamtbedarf an Kohlensäure für einen Versuchstag, an dem etwa 8—10 Versuche gemacht werden konnten, belief sich auf 120—140 kg, der an absolutem Alkohol auf etwa 15 Liter.

Wie das Bolometer zeigte, dauerte es rund drei Stunden vom Beginn der Badherstellung an, bis die Luft im Untersuchungsrohr Temperaturkonstanz erreichte, und der Stahlstab zum erstenmal angestrichen werden konnte. Nun wurde der Druckzylinder geöffnet, das Untersuchungsrohr möglichst rasch herausgeholt, ein neues inzwischen vorbereitetes eingeschoben, und der Zylinder wieder verschlossen. Gleichzeitig wurden die Kontrollrohre ausgetauscht. Nun, nachdem der Druckzylinder abgekühlt war, dauerte es nur etwa 30 Min., bis die Temperatur wieder konstant wurde. Um ganz sicher zu gehen, wartete man bei jedem Versuch vom Druckpumpen bis zum Anstreichen des Stahlstabes mindestens 45 Min.

Die Verschraubungen und Dichtungen funktionierten bei -79° genau so gut wie bei 0°.

Eichungen und Korrektionen. Diskussion der Fehlerquellen.

Einfluß von Wasserdampf und Kohlensäure.

Man überschlägt den Einfluß der Feuchtigkeit auf die Schallgeschwindigkeit, indem man in Gleichung (1) für die

Dichte trockener Luft die der feuchten einführt. Der isotherme Elastizitätskoeffizient und k sind für feuchte Luft nur wenig verschieden von den entsprechenden Werten in trockener Luft, so daß man ihre Änderung für den vorliegenden Überschlag nicht in Betracht zu ziehen braucht. Im ungünstigsten Falle, wenn die Luft bei Atmosphärendruck und 0° mit Wasserdampf gesättigt ist, ergibt sich der Einfluß zu 1,1 Promille. Dieser Einfluß muß bei wachsendem Druck diesem proportional abnehmen, weil der Sättigungsdruck des Wasserdampfes konstant bleibt. Schon bei 25 Atm. beträgt der mögliche Fehler also nur noch etwa 0,04 Promille. Für —79° entfällt er vollständig.

Der Einfluß etwa nicht absorbierter Kohlensäure nimmt nicht mit wachsendem Druck ab, weil die Kohlensäure weit vom Zustand der Sättigung entfernt ist. Im ungünstigsten Fall könnte er 0,08 Promille betragen.

Temperaturmessung.

Zur Bestimmung der Temperatur des Wasserbades, in dem das Kontrollrohr lag, dienten zwei in ganze Grade geteilte Quecksilberthermometer (vgl. p. 555). Sie wurden unter allen Vorsichtsmaßregeln verglichen mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt beglaubigten, in 0,1° geteilten Normalthermometer, dessen Nullpunkt kontrolliert wurde und innerhalb der Ablesemöglichkeit mit den Angaben des Prüfungsscheines stimmte.

Durch die Verwendung von Wasser von Zimmertemperatur als Bad für das Kontrollrohr wurde der Temperaturgang sehr herabgedrückt. Er betrug selten über 0,1° pro Stunde, wodurch die Sicherheit gegeben ist, daß die Luft im Kontrollrohr wirklich die Temperatur hatte, die die Thermometer des Wasserbades anzeigten.

Die Temperaturbestimmung der Luft im Kontrollrohr ist also mindestens auf 0,1° genau. Der davon mögliche Fehler auf das Endresultat beträgt 0,2 Promille.

Zur Konstatierung, ob und in welcher Zeit die Luft im Untersuchungsrohr die Temperatur des den Druckzylinder umgebenden Bades annahm, diente das Bolometer (vgl. p. 556). Zur Eichung mußte es vom Stahlstab abmontiert werden. Es bildete den einen Zweig einer Wheatstoneschen Brücke, der

andere war ein Rheostat, der dritte und vierte ein Meßdraht mit Ballastwiderstand. Im Brückenzweig lag ein Drehspulengalvanometer von Siemens & Halske mit objektiver Ablesung (Widerstand 10000 Ohm, Empfindlichkeit 1 Skt. gleich $1,4 \cdot 10^{-8}$ Amp.). Um die späteren Temperaturmessungen unmittelbar mit der Eichung vergleichen zu können, wurde nach der Eichung an der ganzen Kombination nichts geändert, auch am Rheostaten wurden dieselben Widerstandsrollen benutzt. Nur das Bolometer mußte wieder auf den Stahlstab aufmontiert werden. Dies geschah so, daß die Zuleitungen sich nur änderten einerseits um das Stück des Stahlstabes zwischen seinen beiden Knoten, andererseits um das in Betracht kommende Stück des Druckzylinders (vgl. p. 556). Eine wahrnehmbare Änderung des Widerstandes trat, wie zu erwarten war, hierbei nicht ein. Die Verschiebung des Schleifkontaktes auf dem Meßdraht betrug 1,13 cm für 1° Temperaturänderung des Bolometers.

Auf diese Art wurde die oben vorweggenommene Tatsache festgestellt, daß eine Stunde nach Einfüllen des Eises in den Zinkkasten der Bolometerwiderstand konstant wurde und innerhalb der Meßfehlergrenze (0,2 mm Verschiebung am Meßdraht, entsprechend 0,02° C.) der Temperatur von 0° entsprach.

Dasselbe ergab sich, wenn der Zylinder komprimierte Luft enthielt. Eine Berücksichtigung des Druckeinflusses auf den Bolometerwiderstand[1]) fand nicht statt, weil die Größenordnung dieses Einflusses etwa die der Meßfehlergrenze ist.

In ähnlicher Weise erfolgte Eichung des Bolometers und Temperaturmessung bei der Temperatur des Alkohol–Kohlensäuregemisches. Es wurde die Zeit ermittelt, die man abwarten mußte, um im Druckzylinder Temperaturkonstanz zu erhalten, und festgestellt, daß diese Temperatur auf etwa 0,1° die des Außenbades war. Der davon herrührende mögliche Fehler auf das Endresultat beträgt 0,2 Promille. Die Temperatur des Kältegemisches hierbei und bei den Schallgeschwindigkeitsmessungen wurde aus dem Barometerstand entnommen. Zugrunde gelegt wurde der von Holborn[2]) an-

1) W. E. Williams, Phil. Mag. Mai 1907. Dortselbst auch Literatur.
2) L. Holborn, Ann. d. Phys. 6. p. 242. 1901.

gegebene Siedepunkt: $-78,34^0$ für 760 mm Quecksilberdruck, kombiniert mit der von Dubois und Wills[1]) ermittelten Abhängigkeit dieser Temperatur vom Druck: $dp/dt = 55$ mm Quecksilbersäule pro Grad.

Druckmessung.

Die Druckmessung geschah mit dem auf dem Wasserabscheider befestigten Federmanometer von Schäffer und Budenberg. Sein Druckbereich ging bis 400 Atm., der Wert eines Teilstriches war 10 Atm., die Ablesemöglichkeit also eine und unter günstigen Bedingungen eine halbe Atmosphäre.

Es wurde verglichen mit einem großen Präzisionsinstrument derselben Firma, dessen Verwendbarkeit für exakte Druckmessungen von Wagner[2]) in eingehender Weise mit Hilfe des Amagatmanometers untersucht war. Nach den dort gemachten Erfahrungen war zu berücksichtigen der Einfluß von elastischer Nachwirkung und Temperatur.[3]) Die Einzelheiten der Vergleichung sind in der Originalabhandlung ausführlich geschildert. Das Endresultat ist in Tab. 1 gegeben. Drucke in kg/qcm.

Tabelle 1.

Korrektionstabelle für das Manometer.

Angabe des Manometers	Wirklicher Druck
0	0
33,5	28,7
65,5	59,0
95,5	89,1
132,5	124,5
158,5	149,6
189,5	179,5
222,5	209,5

1) Dubois u. A. R. Wills, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 1. p. 168. 1899.

2) E. Wagner, Ann. d. Phys. 15. p. 906. 1904.

3) Ich danke Hrn. Dr. Wagner für die Bereitwilligkeit, mit der er seine reichen Erfahrungen auf dem Gebiete der Druckmessung in den Dienst der vorliegenden Arbeit stellte.

Für die spätere Verwertung ist zu betonen, daß alle Drucke Überdrucke über die Atmosphäre bedeuten. Um den bei den Schallgeschwindigkeitsmessungen im Innern des Druckzylinders vorhandenen Druck zu erhalten, ist zu den Ablesungen des Manometers der Atmosphärendruck zu addieren.

Aussehen der Staubfiguren.

Wie erwähnt, war es zu vermeiden, die komprimierte Luft im Untersuchungsrohr in intensive Schwingungen zu versetzen, entweder durch Resonanz oder energisches Anreiben des Stahlstabes. Die Folge war, besonders bei hohen Drucken, die, daß das Pulver aus den Schwingungsbäuchen weggeblasen wurde und sich in unregelmäßig verteilten Staubhäufchen in der Nähe der Knoten sammelte. Schon Kundt[1]) und später Kundt und Warburg[2]) haben auf diese Folge zu intensiver Schwingungen hingewiesen.

Wie Kundt[3]) gezeigt hat, kann die starre Verbindung zwischen Schallquelle und Wellenrohr zu Störungen der Staubfiguren Anlaß geben dadurch, daß das Wellenrohr zum Mitschwingen veranlaßt wird. Die starre Verbindung von Stahlstab und Druckzylinder war im vorliegenden Fall aus Dichtungsgründen nicht zu umgehen. Dafür ist die Masse des Zylinders ca. 50 kg) verglichen mit der des Stahlstabes so groß, daß ein Mitschwingen ausgeschlossen sein dürfte.

Einige charakteristische Typen von Staubfiguren, besonders aus dem Untersuchungsrohr, sind auf Taf. I reproduziert. Sie sind erhalten als direkte Schattenrisse auf lichtempfindliches Papier, das an das Wellenrohr zylindrisch angebogen wurde, hergestellt mit Sonnenlicht. Trotz ihres meist etwas unregelmäßigen Aussehens sind sie gut auszuwerten und ergeben befriedigende Übereinstimmung der Einzelwellenlängen, wenn man die in den Knoten liegen gebliebenen Staubhäufchen zur Einstellung benutzt, ein von Kundt und Warburg (l. c.) für solche Fälle empfohlenes Verfahren.

Das Aussehen der Wellen im Kontrollrohr war immer sehr regelmäßig, mit engen Knoten und breiten Bäuchen.

---

1) A. Kundt, Pogg. Ann. 127. p. 497. 1866.

2) A. Kundt u. E. Warburg, Pogg. Ann. 157. p. 362. 1876.

3) A. Kundt, Pogg. Ann. 135. p. 351. 1868.

Korrektionen für die Wellenlänge.

1. Der Messingmaßstab, an dem die Ablesung der Staubfiguren erfolgte, wurde mit dem Normalmaßstab des Institutes aus Invar[1]), an dem praktisch keine Korrektion anzubringen ist, verglichen. Die aus der Vergleichung sich ergebenden Korrektionen für den Messingmaßstab sind in der Originalarbeit diskutiert.

2. Die Glasrohrausdehnung war in Rechnung zu ziehen, weil die Staubfiguren bei verschiedenen Temperaturen erzeugt und abgelesen wurden.[2]) Sei die Temperaturdifferenz t, dann ist die mittlere Wellenlänge um $0{,}000008 \, . \, t \, . \, \lambda$ zu verkleinern, falls die Ablesetemperatur höher ist als die Entstehungstemperatur der Wellen.

3. Eine Korrektion wegen des Druckeinflusses auf die Dimensionen des Untersuchungsrohres wurde als nicht in Betracht kommend vernachlässigt.

4. Der von Kundt[3]) experimentell gefundene Einfluß der Röhrenweite auf die Schallgeschwindigkeit wurde von Kirchhoff[4]) auf die Wirkung von Wärmeleitung und innerer Reibung im Gase des Wellenrohres zurückgeführt. Die so abgeleitete Beziehung wurde für weite Röhren unter normalen Bedingungen wenigstens annähernd experimentell bestätigt.

Nimmt man die Kirchhoffsche Formel für die im Untersuchungsrohr vorkommenden Bedingungen von Druck und Temperatur auch nur als annähernd gültig an, so wäre daraus zu folgern, daß die Röhrenweitenkorrektion bedeutend geringer sein muß, als bei Atmosphärendruck. Denn Wärmeleitung und innere Reibung ändern sich nur wenig mit dem Druck[5]), wogegen die Gasmenge im Untersuchungsrohr ungefähr dem Druck proportional zunimmt. Experimentelle Resultate Wit-

1) Geliefert von der Société génévoise pour la construction d'instruments in Genf.

2) K. Strecker, Wied. Ann. 13. p. 28. 1881.

3) A. Kundt, Monatsber. d. Berliner Akad. p. 858. 1867.

4) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 134. p. 177. 1868.

5) Die kinetische Gastheorie verlangt Unabhängigkeit vom Druck. Für die innere Reibung von Kohlensäure bei höheren Drucken liegen Untersuchungen von Warburg und Babo (Wied. Ann. 17. p. 390. 1882) vor, die eine kleine Abhängigkeit vom Druck ergeben.

kowskis (vgl. l. c.) scheinen diese Schlußfolgerung zu bestätigen. Dieser arbeitete mit Röhren von 20,7 bzw. 8,6 mm Durchmesser und Wellenlängen von rund 26 und 46 mm bei 0° und Drucken bis 110 Atm. Aus seinen Messungen scheint hervorzugehen, daß der Einfluß der Röhrenweite bei hohen Drucken sogar den entgegengesetzten Sinn haben kann von dem, den man nach der Kirchhoffschen Formel erwarten sollte, indem die Schallgeschwindigkeit in engen Röhren und für große Wellenlängen größer ist als für weite Röhren und kurze Wellen. Die Größenordnung der Abweichungen deckt sich allerdings nahe mit seiner Meßfehlergrenze. Vielleicht ist diese von Witkowski gefundene Abnahme der Schallgeschwindigkeit mit wachsendem Röhrendurchmesser bei höheren Drucken auf den Einfluß des Nachgebens der Röhrenwände zurückzuführen (vgl. unter 5).

Im vorliegenden Fall wurde von einer Anbringung der Röhrenweitenkorrektion überhaupt abgesehen. Den so möglichen Fehler wird man kleiner als 1 Promille schätzen dürfen. Denn es kommt lediglich das Verhältnis der Wellenlängen in Kontroll- und Untersuchungsrohr in Betracht. Die Korrektion beträgt für das Kontrollrohr rund 1 Promille[1]), während sie für das Untersuchungsrohr dem eben Gesagten zufolge jedenfalls kleiner ist.

Die Korrektion könnte noch weiter herabgedrückt werden durch Verkleinern der Wellenlänge im Verhältnis zur Röhrenweite. Dem setzt das Auftreten unregelmäßiger und schiefer Staubfiguren eine Grenze. Die in dieser Beziehung gemachten Erfahrungen decken sich völlig mit denen von R. König.[2]) F. A. Schulze[3]), sowie J. Müller[4]) ziehen zur Erklärung das Vorhandensein von Obertönen heran, ersterer unter Annahme von Intensitätsunterschieden senkrecht zur Röhrenachse.

Experimentell läßt sich feststellen, daß die Staubfiguren bei gleicher Röhrenweite besonders schief werden, wenn man die Röhre lang nimmt und den tongebenden Stahlstab nicht

1) S. Valentiner, Ann. d. Phys. 15. p. 91. 1904.

2) R. König, Wied. Ann. 69. p. 654. 1899.

3) F. A. Schulze, Wied. Ann. 68. p. 880. 1899; Ann. d. Phys. 13. p. 1067. 1904.

4) J. Müller, Ann. d. Phys. 11. p. 335. 1903.

zentrisch parallel zur Röhrenachse, sondern schief dazu einstellt, daß dagegen die Figuren regelmäßig werden, wenn man bei gleicher Röhrenweite die Wellenröhre nur einige Wellen lang macht und den Stahlstab möglichst gut zentriert und der Röhrenachse parallel stellt.

Wie bemerkt, kamen bei allen Versuchen der 0°-Reihe dieselben beiden Röhren als Kontroll- und Untersuchungsrohr zur Verwendung. Dies war bei den Versuchen der −79°-Reihe nicht möglich. Die dazu benützten Röhren wurden so ausgesucht, daß ihr Durchmesser bis auf Bruchteile von Millimetern übereinstimmte. So war man sicher, daß der Einfluß der Röhrenweite bei allen Versuchen wenigstens derselbe war.

5. Der Einfluß des Nachgebens der Röhrenwände auf die Schallgeschwindigkeit wurde mit Hilfe der von Korteweg[1]) angegebenen Korrektionsformel berücksichtigt, nachdem diese, die bisher nur auf die Fortpflanzung des Schalles in tropfbaren Flüssigkeiten angewandt worden war, auch für die Schallgeschwindigkeit in Röhren mit komprimierter Luft in einer eingehenden Versuchsreihe innerhalb der Meßfehlergrenzen hatte bestätigt werden können.

Der Faktor, mit dem die in Röhren gemessene Schallgeschwindigkeit zu multiplizieren ist, um die Schallgeschwindigkeit im unbegrenzten Medium zu erhalten, ist:

$$\sqrt{1 + \frac{2\,E\,.\,R_1}{a_1\,E_1}\left(1 + \frac{5}{6}\,\frac{a_1}{R_1}\right)}\,.$$

Dabei bedeutet E den adiabatischen Elastizitätskoeffizienten der in der Röhre eingeschlossenen Flüssigkeit, E_1 den Elastizitätsmodul des Materials der Röhrenwand, R_1 den Innenradius der Röhre und a_1 die Wandstärke.

Die experimentelle Nachprüfung der Formel wurde in der Art vorgenommen, daß die Schallgeschwindigkeit in Röhren von möglichst gleichem Innendurchmesser und verschiedener Wandstärke unter den in Betracht kommenden Bedingungen von Druck und Temperatur mittels der Kundtschen Staubfiguren bestimmt wurde. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die für die Versuche der Hauptreihe beschriebene.

---

1) D. J. Korteweg, Wied. Ann. 5. p. 525. 1878.

Eine Vereinfachung ließ sich erzielen durch Verwendung von Doppelröhren, die hergestellt waren durch Hintereinandersetzen zweier etwa 40 cm langer Röhrenstücke von verschiedener Wandstärke und gleichem Innendurchmesser, die an der Stoßstelle plangeschliffen und in einem Messingring zusammengekittet waren. Auf die Wellenröhren aufgeschobene Messingringe, die eng in den Innenraum des Druckzylinders hineinpaßten, verhinderten ein Eindringen der Schallbewegung in den Ringraum zwischen Wellenrohr und Druckzylinderwand, das die Schallröhrenwand von außen deformieren könnte.

Die Verwendung der Doppelröhren lieferte mit einem einzigen Versuch den Einfluß des Nachgebens der Röhrenwände auf die Schallgeschwindigkeit für die Wandstärken der Teilröhren unter den benutzten Bedingungen von Druck und Temperatur, und es wurden so die Fehlereinflüsse unschädlich gemacht herrührend von Druck- und Temperaturmessung. Ferner entfiel die Notwendigkeit der Benützung des Kontrollrohres.

Die Resultate sind in Tab. 2 zusammengestellt. Es findet sich in Reihe 1 der Druck in Atmosphären à 76 cm Hg, in Reihe 2 die Temperatur im Druckzylinder, in Reihe 3 die Nummer der benutzten Doppelröhre (Röhrendimensionen s. Tab. 2 a), in Reihe 4 das Verhältnis der Schallgeschwindigkeit im dickwandigen Röhrenteil zu der im dünnwandigen. Die Schallgeschwindigkeiten sind berechnet aus den dreimal gemessenen Einzelwellenlängen mit der Methode der kleinsten Quadrate. In Reihe 5 sind Mittelwerte entsprechend den beigesetzten Klammern gebildet und in Reihe 6 steht zum Vergleich das aus der Kortewegschen Formel berechnete Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten.

Der in der Korrektionsformel vorkommende adiabatische Elastizitätskoeffizient der in den Röhren eingeschlossenen komprimierten Luft wurde berechnet als Produkt $C^2 . d$, wobei C die Schallgeschwindigkeit in cm/sec und d die Dichte der Luft bezogen auf Wasser für entsprechenden Druck und Temperatur bedeuten (s. I. Hauptteil Tabb. 5 und 6 bzw. II. Hauptteil Tabb. 11 und 12). Als Schallgeschwindigkeit für Luft von 0° und 1 Atm. wurde angenommen: $3{,}31 . 10^4$ C.G.S.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6
Druck in Atmosphären à 76 cm Hg	*t*	Nummer der Doppelröhre	Verhältnis d. Schallgeschwindigkeiten dickwandiges durch dünnwandiges Rohr gemessen	Mittel	Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten berechnet
101	0°	2	1,0038	1,005	1,004
101	0°	2	1,0063		
197	0°	1	1,0147	1,015	1,012
197,5	0°	2	1,0149	1,014	1,011
197	0°	2	1,0136		
193	0°	3	0,9976	1,001	1,002
197	0°	4	1,0009		
192	0°	4	0,9990		
198	0°	4	1,0002		
191	0°	3	1,0048		
196,5	−79°	3	1,0015	1,000	1,003
200	−79°	3	0,9980		
198	−79°	1	1,0123	1,021	1,020
198,5	−79°	1	1,0270		
197	−79°	1	1,0176		
197	−79°	1	1,0224		
197	−79°	1	1,0265		
196	−79°	1	1,0210		

In Tab. 2a finden sich die Röhrenkonstanten. Es steht in Reihe 1 die in Tab. 2 Spalte 3 benutzte Röhrennummer, in den folgenden Reihen je für den dünn- und dickwandigen Teil: Wandstärke, Innenradius und Elastizitätsmodul. Wandstärke und Innendurchmesser der Röhren waren nicht an allen Stellen gleich. Deshalb sind die angegebenen Zahlen Mittelwerte. Ebenso erklärt sich hieraus die Ungleichheit der an den nicht zusammengekitteten Enden der Teilröhren gemessenen Innendurchmesser, die an den Stoßstellen auf Bruchteile von Millimetern genau aufeinander paßten. Der Elastizitätsmodul des Röhrenglases wurde experimentell bestimmt durch Vergleich der Wellenlänge eines in der Röhre erregten Longitudinaltones in der Röhre selbst mit der Wellenlänge desselben Tones in Luft mit Hilfe der Kundtschen Staubfiguren.

Tabelle 2a.

1		2	3	4
Nummer der Doppelröhre		Wandstärke cm	Innenradius cm	Elastizitätsmodul C.G.S.
1	dünner Teil	0,051	1,14	$6{,}57 \cdot 10^{11}$
	dicker Teil	0,368	1,28	$7{,}05 \cdot 10^{11}$
2	dünner Teil	0,056	1,15	$6{,}57 \cdot 10^{11}$
	dicker Teil	0,338	1,20	$7{,}05 \cdot 10^{11}$
3	dünner Teil	0,188	1,32	$6{,}79 \cdot 10^{11}$
	dicker Teil	0,296	1,24	$7{,}05 \cdot 10^{11}$
4	dünner Teil	0,174	1,37	$6{,}79 \cdot 10^{11}$
	dicker Teil	0,301	1,28	$7{,}05 \cdot 10^{11}$

Die gute Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung für das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten in den dünn- und dickwandigen Teilröhren rechtfertigt das Anbringen der Korrektion für das elastische Nachgeben der Röhrenwände an den Schallgeschwindigkeitsmessungen der Hauptreihe in der Kortewegschen Form. Die zu diesen Versuchen benutzten Untersuchungsrohre waren sämtlich aus zwei gleichzeitig bezogenen langen Röhren herausgeschnitten und stimmten in Wandstärke und Innendurchmesser so weit überein, daß Mittelwerte genommen und die Korrektionen für alle Röhren in gleicher Weise angebracht werden durften.

Die Röhrenkonstanten für die Untersuchungsrohre waren: Wandstärke: 0,151 cm; Innenradius: 1,49 cm; Elastizitätsmodul: $6{,}61 \cdot 10^{11}$ C.G.S.

Demgemäß ist die Kortewegsche Korrektion für die Untersuchungsröhren in Tab. 2b für die in Betracht kommenden Drucke und die Temperaturen 0^0 und $-79{,}3^0$ zusammengestellt. In Reihe 1 steht der Druck in Atmosphären à 76 cm Hg, in Reihe 2 und 3 je für 0^0 und $-79{,}3^0$ der Faktor, mit dem die im Untersuchungsrohr gemessene Wellenlänge zu multiplizieren ist, um die Wellenlänge zu erhalten, die der Ausbreitung des Schalles im allseitig unbegrenzten Medium entspricht. Der Korrektionsfaktor für die Kontrollrohre ist mit genügender Genauigkeit gleich 1.

Tabelle 2b.

1	2	3
Druck in Atm. à 76 cm Hg	Korrektionsfaktor $t = 0°$	Korrektionsfaktor $t = -79,3°$
1	1,0000	1,0000
25	1,0006	1,0010
50	1,0013	1,0013
75	1,0020	1,0021
100	1,0027	1,0032
125	1,0035	1,0048
150	1,0046	1,0068
175	1,0056	1,0090
200	1,0068	1,0116

6. Die für die Staubfiguren nötige Pulvermenge wurde so gering gewählt wie möglich, um gut sichtbare Figuren zu erhalten. Nach den Erfahrungen von Kundt[1]) dürfte bei der relativ großen Röhrenweite ein davon herrührender merklicher Fehler auf das Resultat ausgeschlossen sein.

7. Unsere zugrunde gelegte Beziehung (1) ist abgeleitet unter der Voraussetzung, daß die Schwingungsamplitude der die Schallfortpflanzung vermittelnden Luftteilchen unendlich klein ist, verglichen mit der Wellenlänge des Tones. Für Atmosphärendruck hat Kundt[2]) gezeigt, daß innerhalb seiner Meßfehlergrenze ein Einfluß der Schwingungsintensität des tongebenden Stabes auf die Schallgeschwindigkeit im Wellenrohr nicht zu erkennen war. Ebenso hat Kayser[3]) nachgewiesen, daß unter normalen Bedingungen von Druck und Temperatur eine Änderung der Amplitude der Schwingungen im Wellenrohr im Verhältnis 1 : 8 keine Änderung der Schallgeschwindigkeit hervorbringt, die größer ist als $1^1/_2$ Promille.

Experimentelle Untersuchungen bei hohen Drucken liegen nicht vor.

Wäre ein merklicher Einfluß vorhanden, so müßte er mit einiger Wahrscheinlichkeit zu erkennen sein aus der schlechten

1) A. Kundt, Pogg. Ann. 135. p. 527. 1868.
2) l. c. p. 538.
3) Kayser, Wied. Ann. 6. p. 465. 1879.

Übereinstimmung von Resultaten, die unter sonst gleichen Bedingungen gewonnen sind, da die Intensität der Stahlstaberregung sehr verschieden war. Die am Schluß diskutierte Fehlergrenze der Meßresultate ist also wohl auch ein Maß für diesen sonst vorläufig unzugänglichen Einfluß.

8. Es wurde weiter in Erwägung gezogen die Möglichkeit einer Erwärmung der im Wellenrohr befindlichen Luft durch die hineingesandte Schallenergie. Warburg[1]) fand mit Hilfe eines Thermoelementes, daß in festen Körpern, wenn in ihnen ein Longitudinalton erregt wird, eine Temperaturerhöhung bis zu 2° eintreten kann, und daß diese in den Knoten größer ist als in den Bäuchen. Für Gase dagegen war eine merkliche Temperaturerhöhung beim Tönen nicht zu konstatieren, obwohl eine Temperaturänderung der Thermoelementlötstelle von 0,002° zu erkennen gewesen wäre.

Dvorak[2]) findet dagegen eine sehr starke Erwärmung der Luft beim Erzeugen stehender Wellen in einer Kundtschen Röhre. Der Nachweis erfolgt durch ein kleines Luftthermometer mit Weingeistindex. Es zeigt sich eine größere Erwärmung, wenn die Thermometerkugel im Bauch einer Welle steht.

Bei den vorliegenden Druckversuchen, bei denen sich ein Bolometer im Druckraum befand, war beim Anstreichen des Stahlstabes eine Temperaturänderung des Bolometers von 0,02° mit Sicherheit nicht nachzuweisen. Wegen des großen Wasserwertes des Bolometers und seiner damit verbundenen Unempfindlichkeit für Temperaturschwankungen der umgebenden Luft sind diesem Resultat weitergehende Schlüsse nicht zu entnehmen.

Eine eingehendere Untersuchung mit einem Bolometer von möglichst geringem Wasserwert, das hergestellt wurde durch Aufwickeln von Platindraht von $^1/_{30}$ mm Dicke auf ein Gerüst von vier dünnen Hartgummistäbchen, die im Viereck aufgestellt waren, zeigte, daß in Wellenröhren mit Luft von Atmosphärendruck unter keinen Umständen eine Erwärmung des Bolometers eintrat, die 0,002° überstieg. Dabei wurden

---

1) E. Warburg, Pogg. Ann. 137. p. 632. 1869.

2) V. Dvorak, Pogg. Ann. 153. p. 112. 1874.

alle in Betracht kommenden Bedingungen, wie Resonanzlänge des Wellenrohres, Ort des Bolometers, Intensität des Anreibens variiert.

Zur Erklärung der Beobachtungen Dvoraks, die denen Warburgs und den vorliegenden direkt widersprechen, ist es vielleicht nicht ausgeschlossen, daß Dvorak mit seinem Luftthermometer nicht Wärme-, sondern Druckeinflüsse gemessen hat.

Eigenschaften des Stahlstabes.

Die auf 0° reduzierte Wellenlänge im Kontrollrohr (vgl. Tab. 3, Spalte 3) war bei den verschiedenen Versuchen nicht konstant. Die größten Abweichungen dieser Wellenlängen untereinander betrugen 8 Promille. Ob die Abweichungen ganz auf Rechnung der Inkonstanz des Stahlstabtones zu setzen sind und nicht vielleicht andere bisher unbekannte Einflüsse dabei eine Rolle spielen, ist fraglich.

Ein Einfluß des Druckes auf die Tonhöhe des Stahlstabes, erkenntlich an einer systematischen Änderung der Wellenlänge im Kontrollrohr mit wachsendem Druck im Untersuchungsrohr war nicht nachweisbar.

Zahlenresultate.

Die Tab. 3 enthält die Resultate der bei 0° ausgeführten Meßreihe. Es wurde keine Messung verworfen, bei der überhaupt gleichzeitig im Kontroll- und Untersuchungsrohr ablesbare Figuren entstanden waren.

Die erste Spalte enthält den Druck, abgelesen am Manometer in kg/qcm, die zweite den Druck, umgerechnet auf Atmosphären zu 76 cm Quecksilber von 0°, vermehrt um den Druck der äußeren Atmosphäre, also den wirklichen Druck, der beim Erzeugen der Staubfiguren im Innern des Druckzylinders geherrscht hatte. In der dritten Spalte steht die bei diesem Druck und 0° erhaltene Wellenlänge im Untersuchungsrohr in Millimetern, berechnet aus den doppelt ausgeführten Ablesungen der Knoten mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate, in der vierten die Wellenlänge korrigiert nach den eben ausgeführten Grundsätzen. In der fünften Spalte steht die unkorrigierte Wellenlänge im Kontrollrohr, in der sechsten

Tabelle 3.

$t = 0°$.

1	2	3	4	5	6	7	8
Druck abgelesen kg/qcm	Druck korrigiert in Atm. à 76 cm Hg im Druckzylinder	λ in mm im Untersuchungsrohr unkorr.	λ im Untersuchungsrohr korr. in mm	λ in mm im Kontrollrohr unkorr.	t im Kontrollrohr °C.	λ im Kontrollrohr auf 0° in mm korr.	λ Untersuchungsrohr / λ Kontrollrohr
0	0,9	29,811	29,809	30,682	17,0	29,770	1,0013
0	0,9	29,819	29,817	30,674	16,0	29,813	1,0001
0	0,9	29,827	29,824	30,648	15,8	29,797	1,0009
22,0	19,2	29,947	29,959	30,590	15,2	29,771	1,0063
33,5	28,7	30,035	30,053	30,573	15,6	29,735	1,0107
28,5	24,5	29,948	29,962	30,528	14,5	29,748	1,0072
54,5	47,9	30,390	30,424	30,546	14,3	29,775	1,0218
54,0	47,5	30,460	30,494	30,609	13,5	29,876	1,0207
55 5	48,8	30,435	30,469	30,577	13,6	29,842	1,0210
76,0	68,3	30,833	30,886	30,634	14,2	29,867	1,0341
77,5	69,6	30,827	30,880	30,497	14,0	29,743	1,0382
78,0	70,1	30,830	30,883	30,553	14,9	29,751	1,0381
104,5	95,4	31,586	31,666	30,699	15,0	29,887	1,0596
101,5	92,6	31,508	31,584	30,717	15,9	29,859	1,0577
101,0	92,3	31,506	31,583	30,713	15,6	29,871	1,0573
127,0	116,3	32,020	32,123	30,563	14,7	29,771	1,0790
128,0	117,2	32,135	32,238	30,622	14,9	29,818	1,0812
129,0	118,1	32,193	32,298	30,599	14,5	29,816	1,0833
151,0	138,7	33,097	33,229	30,492	13,8	29,747	1,1171
150,0	137,7	33,081	33,214	30,610	15,5	29,776	1,1155
146,5	134,4	32,981	33,110	30,632	15,5	29,797	1,1112
179,0	164,8	34,337	34,512	30,631	13,2	29,915	1,1537
181,5	167,2	34,250	34,429	30,485	13,9	29,737	1,1578
182,5	168,1	34,323	34,502	30,444	13,5	29,717	1,1610
203,0	186,5	35,489	35,702	30,646	15,5	29,871	1,1976
202,5	186,0	35,360	35,572	30,602	15,2	29,783	1,1943
212,5	194,8	35,980	36,210	30,772	15,2	29,949	1,2090
118,0	107,9	32,021	32,114	30,557	12,9	29,859	1,0755
128,5	117,7	32,258	32,360	30,513	12,9	29,815	1,0854
139,0	127,5	32,737	32,855	30,569	13,2	29,855	1,1005
152,5	140,1	33,200	33,335	30,595	13,2	29,880	1,1157

die Temperatur des Kontrollrohres in Grad Celsius korrigiert. Die siebente gibt die Reduktion dieser Wellenlängen auf 0° mit Zugrundelegung der Beziehung:

$$\lambda_0 = \frac{\lambda_t}{\sqrt{1 + 0{,}00367 \cdot t}},$$

wo λ_0 die Wellenlänge bei 0° und λ_t die entsprechende Wellenlänge bei t^0 bedeutet mit allen Korrektionen. In der achten Spalte endlich findet sich das Verhältnis der Wellenlängen in Untersuchungs- und Kontrollrohr und damit das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten in Luft von 0° und dem angegebenen Druck zu der in Luft von 0° und Atmosphärendruck.

Tab. 4 enthält die Ergebnisse der Einzelversuche, die bei der Temperatur des Alkohol–Kohlensäuregemisches ausgeführt wurden. Der Barometerstand an beiden Versuchstagen betrug rund 710 mm. Dem entspricht eine Temperatur des Kältebades von −79,3°. Die Bedeutung der einzelnen Spalten ist dieselbe wie in Tab. 5.

Tabelle 4.

$t = -79{,}3°$.

1	2	3	4	5	6	7	8
Druck abgelesen kg/qcm	Druck korrigiert in Atm. à 76 cm Hg im Druckzylinder	λ in mm im Untersuchungsrohr unkorr.	λ im Untersuchungsrohr korr. in mm	λ in mm im Kontrollrohr unkorr.	t im Kontrollrohr ° C.	λ im Kontrollrohr auf 0° in mm	λ Untersuchungsrohr / λ Kontrollrohr
0	0,9	24,982	24,964	30,268	11,2	29,661	0,8416
28,0	24,1	24,634	24,642	30,182	9,9	29,644	0,8312
76,5	68,6	24,835	24,859	30,174	8,4	29,716	0,8365
131,5	120,4	27,910	28,012	30,148	8,0	29,710	0,9428
212,0	194,4	35,762	36,127	30,122	7,6	29,707	1,2161
212,5	194,9	35,852	36,216	30,304	10,6	29,727	1,2183
171,5	157,8	31,763	31,974	30,267	8,6	29,795	1,0732
115,0	105,2	26,715	26,786	30,368	8,2	29,917	0,8953
51,0	44,8	24,685	24,694	30,168	8,5	29,704	0,8313
0	0,9	25,021	25,000	30,110	8,4	29,653	0,8431

In Fig. 8 sind die Resultate beider Tabellen graphisch aufgetragen. Abszisse ist der Druck in Atmosphären à 76 cm Quecksilber von 0°, Ordinate das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten in Untersuchungs- und Kontrollrohr.

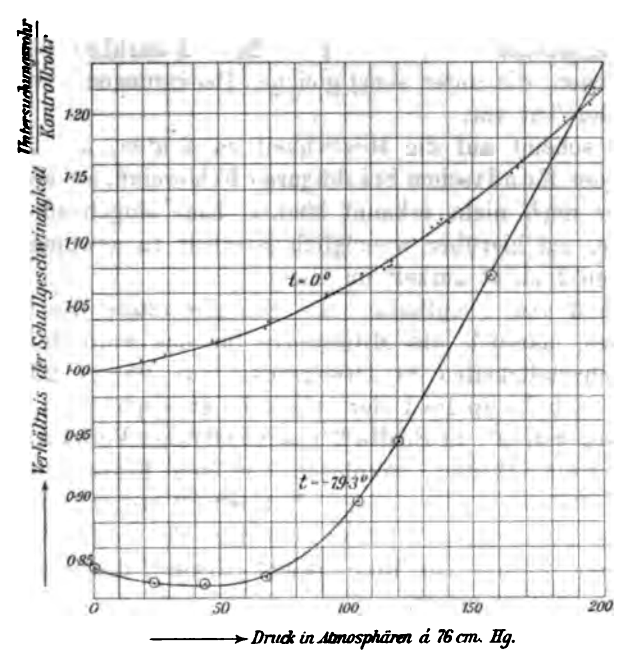


Fig. 8.

Der mögliche Gesamtfehler für dieses Verhältnis ergibt sich als Summe der Einzelfehlermöglichkeiten: Reduziert man die Wellenlängenablesungen eines Einzelversuches in Kontroll- und Untersuchungsrohr nach der Methode der kleinsten Quadrate und berechnet daraus den wahrscheinlichsten Fehler des Mittelwertes, so findet man Fehlergrenzen von der Größenordnung $\pm 0{,}5$ Promille für Kontroll- und Untersuchungsrohr, zusammen also ± 1 Promille. Dazu kommt für das Kontrollrohr eine Fehlermöglichkeit von $\pm 0{,}2$ Promille, herrührend von der Temperaturmessung. Eine entsprechende Korrektion für das Untersuchungsrohr entfällt, weil dort die Temperatur mit genügender Genauigkeit 0° bzw. $-79{,}3°$ betrug. Eine Irrtumsmöglichkeit in der Druckablesung, die bis $\pm {}^1/_2$ Atm.

betragen kann, würde, besonders bei höheren Drucken, wo die Schallgeschwindigkeit stark mit dem Druck variiert, das Resultat etwa um $\pm {}^1/_2$ Promille fälschen können. Die Gesamtfehlermöglichkeit für das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten für den Einzelversuch beträgt also $\pm 1,7$ Promille.

Abweichungen bis zu dieser Größe und darüber kommen bei Versuchen, die unter sonst gleichen Bedingungen gewonnen sind, in der Tat vor.

Dies scheint auf die Möglichkeit zu deuten, daß in der Methode der Kundtschen Staubfiguren Fehlereinflüsse stecken, die bisher noch nicht erkannt sind.[1]) Eine eingehende Versuchsreihe, um hierüber womöglich Klarheit zu gewinnen, ist im hiesigen Institut zurzeit im Gang.

Tabb. 5 und 6 enthalten die Schlußresultate des ersten Hauptteiles, nämlich die Mittelwerte für das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten in Druckstufen von 25 zu 25 Atm. Es findet sich in Spalte 1 der Druck in Atmosphären à 76 cm Quecksilber von 0°, in Spalte 2 das zugehörige Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten, graphisch aus den Einzelresultaten der Tabb. 3 bzw. 4 interpoliert. In Spalte 3 stehen zum Vergleich die Mittelwerte Witkowskis für ein Verhältnis der Wellenlänge (27 mm) zur Röhrenweite (20 mm), das etwa dem hier benutzten entspricht.

Tabelle 5.

$t = 0°$.

1	2	3
Druck in Atmosphären à 76 cm Hg	Verhältnis der Schallgeschw. Untersuchungsrohr / Kontrollrohr	Verhältnis der Schallgeschw. nach Witkowski
1	1,000	1,000
25	1,008	1,009
50	1,022	1,021
75	1,041	1,038
100	1,064	1,062
125	1,095	
150	1,132	
175	1,173	
200	1,220	

1) Vgl. auch: S. Valentiner, l. c.

Tabelle 6.

$t = -79,3^{\circ}$.

1	2	3
Druck in Atmosphären à 76 cm Hg	Verhältnis der Schallgeschw. Untersuchungsrohr / Kontrollrohr	Verhältnis der Schallgeschw. nach Witkowski
1	0,842	0,844
25	0,831	0,841
50	0,830	0,837
75	0,843	0,856
100	0,885	0,901
125	0,960	
150	1,047	
175	1,140	
200	1,239	

Die Übereinstimmung zwischen den Resultaten der vorliegenden Arbeit und denen Witkowskis ist für die Versuche der 0°-Reihe sehr gut, für die der −79,3°-Reihe weniger befriedigend. Bei letzteren Versuchen muß man allerdings die Verschiedenheit des mittleren Luftdruckes in Krakau und München berücksichtigen. Diese beträgt entsprechend 300 m Höhendifferenz rund 30 mm Hg. Die Temperatur des Alkohol-Kohlensäuregemisches ist also in München ca. 0,6° tiefer als in Krakau (vgl. p. 564). Unter Verwertung dieser Tatsache nähern sich die Werte Witkowskis denen der vorliegenden Reihe noch um 1 Promille.

(Fortsetzung folgt.)

München, Physik. Inst. d. Universität.

(Eingegangen 19. Mai 1908.)

8. *Über das von F. und W. Kohlrausch bestimmte elektrochemische Äquivalent des Silbers, insbesondere mit Rücksicht auf die sogenannte Anodenflüssigkeit;* *von Friedr. Kohlrausch.*

Ausgeführt mit Mitteln aus der Jagor-Stiftung.

Die genannten Bestimmungen, in den Jahren 1881 und 1883 ausgeführt, kurz veröffentlicht anfangs 1884 und ausführlich im Jahr 1886[1]), hatten, die eine $0{,}011182_2$, die andere $0{,}011183_3$ g Silber/C.G.S. ergeben, also, unter Abstoßen der, bei einer absoluten Strommessung wohl immer ganz unsicheren Hunderttausendtel, den Mittelwert 0,011183. Die jetzige Untersuchung beschäftigt sich mit der Frage, ob diese Zahl einer Korrektur wegen der Anomalien bedarf, welche am Silbervoltameter seitdem durch Schuster und Crossley entdeckt und von anderen Forschern vielseitig behandelt worden sind.[2]) Ohne auf diese interessante, aber wie es scheint noch immer nicht abgeschlossene Literatur hier weiter einzugehen als der Zweck es fordert, behandeln wir die Frage von ihrer praktischen Seite.

Motiviert ist die Nachprüfung, trotz dem Alter der genannten Messungen, hinreichend. Denn diese hatten ein dauerndes Interesse dadurch gewonnen, daß sie, zusammen mit dem gleichzeitig von Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick gefundenen Wert 0,011179, die Grundlage für die international vereinbarte Einheit der Stromstärke bildeten. Die elektrischen Konferenzen hatten die Forderung gestellt[3]), daß die fest-

---

1) Sitzungsber. d. Würzburger phys.-med. Gesellsch. 9. Febr. 1884; Wied. Ann. 27. p. 1. 1886.

2) U. a. von Myers, Rodger u. Watson, Kahle, Richards u. Heimrod, Guthe, van Dijk, Bose u. Conrat, Duschak u. Hulett.

3) Conférence internationale pour la détermination des Unités électriques, I. Séance, Procès-verbal p. 156—157. 1882.

zusetzenden Einheiten auf $^1/_{1000}$ verbürgt seien. Das Vertrauen, daß die Zahl 1,118 mg Silber/Coul. dieser Forderung entspreche, schien sich dadurch zu rechtfertigen, daß die genannten beiderseitigen Resultate, nach vollkommen verschiedenen Methoden der elektromagnetischen Strommessung — das eine mit der Rayleighschen Stromwage auf die Schwere, und das unserige mit der Tangentenbussole auf das erdmagnetische Feld zurückgeführt — beide unter dem äußersten Aufwand von Vorsichtsmaßregeln gewonnen, so nahe gleich ausgefallen waren.

Schon unsere eigenen Messungen kontrollierten sich als zwei in jeder Hinsicht voneinander unabhängige Arbeiten gegenseitig. Die erdmagnetischen Feldstärken waren mit verschiedenen Instrumenten nach drei Methoden ermittelt, nach der Gaussschen, sowie mit dem Bifilargalvanometer und dem Bifilarmagnetometer; die beiden letzteren Methoden keine Zeitbestimmungen, also insbesondere auch keine Kenntnis von Trägheitsmomenten beanspruchend.

Zur Strommessung dienten zwei, auch in der Konstruktion und infolgedessen in der Art ihrer Ausmessung verschiedene Tangentenbussolen, die eine mit einem abgedrehten Kupferreif, die andere mit einem, auf eine Glasplatte aufgezogenen Draht.

Für die Messung der zeitlichen Schwankungen des Erdmagnetismus waren neue Variometer hergestellt worden, die sich gegenseitig kontrollierten, ein Bifilarvariometer von kleiner Gestalt, so daß es im Beobachtungsraum aufgestellt werden durfte, und ein kleines Ablenkungsvariometer mit vier Stäben. Das letztere diente ferner, um die lokalen Variationen des Erdmagnetismus zu eliminieren. Diese hielten sich in dem Würzburger eisenfreien Observatorium, einschließlich der gegenseitigen Einflüsse der Instrumente, in den Zehntausendteln und wurden mit Fehlergrenzen ermittelt, die $^1/_{20000}$ niemals überschritten haben.[1])

---

1) Die Bemerkung, welche Hr. Erich Mayer, gelegentlich seiner Beschreibung eines Lokalvariometers, über das obige Vierstabvariometer macht (Ann. d. Phys. 25. p. 805. 1908), bezieht sich auf dessen Gebrauch bei Schwankungen um mehrere Prozente. Hier ist, wenn große Genauigkeit sich verlohnt, die Nullmethode seines Variometers selbstverständlich vorzuziehen.

Hervorzuheben ist, daß die Hauptfehlerquelle früherer Beobachtungen, nämlich der Eigenmagnetismus der Instrumente, von vornherein gering war, da die Mechanik damals schon über elektrolytisches Kupfer verfügte. Die Korrektionen ließen sich wegen ihrer Kleinheit fast beliebig genau ermitteln.

Für das Instrumentarium stand die aufblühende Werkstätte von E. Hartmann (später Hartmann & Braun) in Würzburg mit ihren vorzüglichen Arbeiten zur Verfügung.

Das gesagte soll zeigen, daß unsere Messungen mit dem Anspruch ausgeführt worden sind, alles zu leisten, was bei der elektromagnetischen Strombestimmung verlangt werden muß.[1]) Ich trage kein Bedenken, sie jeder anderen für ebenbürtig zu halten.

---

1) In den eben erschienenen Arbeiten des Nat. Phys. Laboratory äußern die Herren Smith, Mather u. Lowry (Phil. Trans. (A) 207. p. 581. 1908) die Ansicht, daß in the very early observations great precision was not claimed. Es wäre vielleicht vorzuziehen, wenn eine solche Äußerung deutlich gemacht würde. Man kann hier kaum umhin, sie auf die kurz vorausgehende Zusammenstellung zu beziehen. Soweit unsere Messung dort angeführt ist, müssen wir die Bemerkung bestimmt ablehnen.

Dagegen würde ich dankbar gewesen sein, wenn die obige Bemerkung da Platz gefunden hätte, wo in einer anderen Abhandlung die Herren Ayrton, Mather u. Smith (l. c. p. 465) eine Zahl von mir *aus einer früheren Periode* anführen. Diese Zahlen haben längst keine aktuelle Bedeutung mehr, und die genannte, im Jahre 1869 ausgeführte Bestimmung könnte jetzt höchstens noch dadurch eine Erwähnung verdienen, daß sie meines Wissens die erste am Silbervoltameter ausgeführte ist. Meine Erwartung, daß dieses viel genauer arbeiten werde als die früher stets untersuchten Wasservoltameter, bestätigte sich durchaus, indem die Einzelresultate relativ auf wenige Zehntausendtel stimmten. Dem absoluten Resultat habe ich jedoch, eines zu spät bemerkten magnetischen Lokaleinflusses wegen, einen entscheidenden Wert niemals beigelegt, sondern das Ergebnis nur kurz (und mit einem *ausdrücklich dieserhalb gemachten Vorbehalt*) mitgeteilt (Pogg. Ann. 149. p. 170. 1873), hauptsächlich zu dem Zweck, es mit den wasservoltametrisch gewonnenen älteren Zahlen zu vergleichen, die auch wenig sicher standen. Als den zu jener Zeit wahrscheinlichsten Wert des el. Äquivalentes nahm ich dann das Mittel aus allen 1,128 mg Silber/Coul. an, also eine, wie sich bei den endgültigen Messungen zeigte, um fast 1 Proz. zu große Zahl. Nachdem ich die alte Bestimmung später selbst für unrichtig erklärt habe, konnte sie offenbar nicht beanspruchen, jetzt nach 40 Jahren noch zahlenmäßig ohne Kritik angeführt werden.

Die seit den 90er Jahren gemachten Bestimmungen hatten nun aber den schätzenswerten Vorzug, bei der chemischen Strommessung die früher nicht bekannten Anomalien berücksichtigen zu können. Ein Bedenken gegen die Zahl 1,118 ist glücklicherweise aus den neuen Messungen nicht erwachsen; denn u. a.[1]) leitet Hr. van Dijk aus seiner großen Arbeit 1,1180 ab, Hr. Guthe 1,1177 bzw. 1,1181; das National Physical Laboratory findet 1,11827, also zufällig genau unseren alten Wert.

Trotzdem ist natürlich zu wünschen, daß die älteren Messungen auch nach der Seite der damals unbekannten Fehlerquelle des Silbervoltameters, wenn nötig, richtig gestellt werden. Die Möglichkeit hierfür liegt bei uns vor, da die alten Voltameter erhalten sind.

Der Name Voltameter.

Diese, seit über einem halben Jahrhundert hergebrachte Benennung nach einer von beachtenswerter Seite geschehenen Anregung zu verlassen, scheint mir kein ausreichender Grund zu bestehen. Lägen Bedenken wegen einer Verwechselung mit der, viel später entstandenen, Bezeichnung eines Spannungsmessers als „Voltmeter" vor, so meine ich, sollte dies besser dazu anregen, den letzteren Namen und seine Verwandten fallen zu lassen, die ohnehin ein wenig logisches Unikum bilden, wie auch von elektrotechnischen Autoritäten hervorgehoben worden ist.

Der Name Voltameter stammt von Faraday. In seiner berühmten VII. Reihe der Experimental Researches in Electricity, Januar 1834, wo das Gesetz der festen elektrolytischen Aktion behandelt und u. a. die Bezeichnungen Ionen, Anode, Kathode usw. eingeführt werden, ist Kap. V, § 704ff. überschrieben: On a new Measurer of Volta-electricity. In § 739 wird gesagt: I have therefore named it a *Volta-Elektrometer.* Im alphabetischen Index aber gebraucht Faraday, unter Hin-

1) Van Dijk, Arch. Néerl. (2) **9**. p. 526. 1904; Ann. d. Phys. **19**. p. 288. 1906; E. Guthe, Ann. d. Phys. **20**. p. 429. 1906. Die ausführliche Arbeit ist mir nicht zugänglich. F. E. Smith, T. Mather u. T. M. Lowry, Proc. Roy. Soc. (A) **80**. p. 78. 1907; Phil. Trans. (A) **207**. p. 545. 1908.

weis auf § 704, auch den Namen *Voltameter*; vielleicht wurde er hierzu dadurch veranlaßt, daß er in § 1180 die Bezeichnung Elektrometer auf die Coulombsche Drehwage angewendet hatte. Ich meine, man läßt es, schon aus Pietät, bei der historischen Benennung.

Die Anodenflüssigkeit.

Als die Tatsache bekannt wurde, daß bei Abwesenheit von Sauerstoff die elektrolytisch ausgeschiedene Silbermenge sich ein wenig vergrößere, hegte man wohl, wenigstens hegte ich die Befürchtung, das in der Atmosphäre gebrauchte Voltameter habe *zu wenig* ergeben. Die obige Tatsache wurde in einer sorgfältigen, auf meinen Wunsch von Hrn. Myers ausgeführten Untersuchung in mehreren Formen bestätigt.

Später variierte Hr. Kahle die Versuchsbedingungen weiter nach mehreren Seiten und kam bekanntlich u. a. zu dem Resultate, daß der längere Gebrauch einer und derselben Silbernitratlösung, gegenüber einer frischen Lösung, ein ähnliches Anwachsen der ausgeschiedenen Silbermenge zur Folge hat, wie der Ausschluß von Sauerstoff. Hiernach mußte man also die entgegengesetzte Deutung für wahrscheinlich halten, daß nämlich die *Abwesenheit* des Sauerstoffs einen Fehler begünstige.

Nun war seit 1799 durch Ritter[1]) bekannt, daß an einer Silberanode eine Silbersauerstoff-Verbindung gebildet, also der Lösung Sauerstoff entzogen wird; demnach mußte der Gedanke entstehen, daß es dieser Defekt an Sauerstoff sei, welcher einen Fehler verschulde, der aber durch Sauerstoff-Ersatz aus der Umgebung verkleinert werden kann.

Ist es hiernach die Anodenflüssigkeit, welche abnorm geworden ist, so muß sie von der Kathode ferngehalten werden. Besonders die Herren Th. W. Richards und Heimrod haben in umfangreichen und interessanten, auf dieser Betrachtung beruhenden Studien[2]) manches Licht auf die Frage geworfen.

---

1) Vgl. z. B. G. Wiedemann, Elektrizitätslehre 4. Aufl. 2. p. 509. 1894.

2) Th. W. Richards u. G. W. Heimrod, Zeitschr. f. physik. Chem. 41. p. 302. 1902.

Ich will aber nur von der praktischen Seite darauf eingehen.[1]) Nämlich die Verfasser glauben auf Grund ihrer Versuche die früheren Messungen wegen eines Einflusses der Anodenflüssigkeit korrigieren zu können. Hierüber mir ein Urteil zu bilden, liegt, soweit fremde Arbeiten in Frage kommen, keine Veranlassung vor; die unserigen anlangend aber konnte diese Korrektion schon deswegen nicht zutreffen, weil die Verfasser nicht bemerkt haben, daß wir mit Voltametern anderer Form arbeiteten, als der ihren Annahmen zugrunde gelegten ursprünglichen (Poggendorffschen) Anordnung. Unsere, in der Abhandlung l. c. p. 17 und 18 beschriebenen, freilich nur durch kleine Figurenskizzen erläuterten Voltameter waren die folgenden.

Bei der Hälfte der Messungen bestand die Kathode aus einem vertikalen Blech von etwa 10 qcm wirksamer Oberfläche, welches, um etwa abfallende Körnchen nicht zu verlieren, unten von einem halbzylindrischen kleinen Glasbecher umgeben war, der an seinem Stiel mit herausgehoben wurde. Die Anode stand entweder, außerhalb dieses Schutzbecherchens, in demselben Gefäß gegenüber (Fig. 1, $^2/_3$ nat. Gr.), oder befand sich in einem zweiten, durch einen Heber mit dem ersteren verbundenen Gefäß. Bei diesem „Hebervoltameter“ ist das Herandringen der Anodenflüssigkeit an die Kathode von vornherein ausgeschlossen. Aber auch in der einfachen Becherform kann die Mitwirkung jener Flüssigkeit kaum in Betracht gekommen sein.[2]) Denn diese

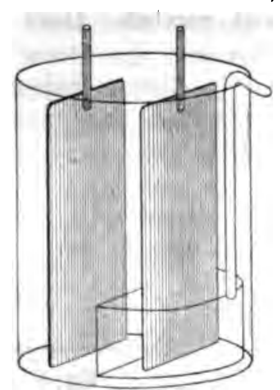


Fig. 1.

1) Kürzlich veröffentlichte Studien der Herren Duschak u. Hulett (Amer. Electrochem. Soc. p. 257. 1907) scheinen wiederum neue Seiten elektrolytischer Silberniederschläge aufzudecken, u. a. einen, freilich sich in den Hunderttausendteln haltenden Einfluß gelöster Gase, der den Niederschlag *im Vakuum leichter* erscheinen läßt. Die Verfasser äußern wiederholt die Ansicht, daß die vorliegenden Fragen noch keineswegs geklärt seien.

2) Schon Hr. van Dijk hat diese Umstände beleuchtet; Ann. d. Phys. 19. p. 269 u. 271. 1906.

sinkt ihres größeren spezifischen Gewichtes wegen längs der Anode ab; die oberen Flächenteile der Kathode können also, da die Diffusion innerhalb der niemals eine Stunde erreichenden Versuchsdauer unerheblich war, nur von verschwindenden Mengen der Anodenflüssigkeit erreicht worden sein. Unten liegen, im Vergleich mit der gewöhnlichen Tiegelform, die Verhältnisse insofern günstig, als der etwa $1^1/_2$ cm hohe Rand des Schutzbecherchens erstens das Herandringen der abgesunkenen Lösung an die Kathode erschwert und zweitens die Stromdichte unten verkleinert.

Zur anderen Hälfte unserer Messungen diente allerdings ein Tiegelvoltameter, welches wohl unter nicht so günstigen Bedingungen arbeitete, wie die genannten Formen; immerhin war auch hier ein wirksamer Schutz gegen die Anodenflüssigkeit gegeben. Denn unter die Silberanode war, um herabfallenden Anodenstaub aufzufangen, ein fingerhutförmiges Glasbecherchen eingehängt (Fig. 2 nat. Gr., der Fingerhut hat natürlich *drei* Stiele), welches erstens einen Teil der Anodenflüssigkeit aufgenommen haben muß und welches zweitens bewirkte, daß die Stromlinien vorzugsweise im oberen Teile des Tiegels verliefen und also das Silber zum größeren Teile aus einer merklich einwandfreien Lösung abschieden. — Die Niederschläge betrugen durchschnittlich etwa 1 g.

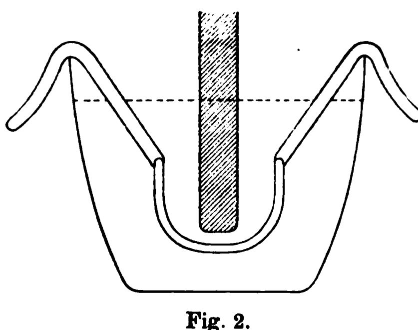


Fig. 2.

Die von den Herren Richards und Heimrod vorgenommene Korrektion ist also — die Richtigkeit ihrer sonstigen Annahmen vorausgesetzt — von vornherein als viel zu groß zu schätzen.

Schon aus unseren alten Beobachtungen selbst hätte man dies schließen können. Es sind dort (l. c. p. 55 u. 58) vier Messungen am Tiegel- und Becherglasvoltameter und zwei am Tiegel- und Hebervoltameter in Serienschaltung mitgeteilt. Gemittelt zeigt der Tiegel bei den vier ersteren 0,016 Proz.

Silber mehr, bei den letzteren zweien 0,020 Proz. weniger. Die systematischen Abweichungen sind also jedenfalls nicht groß. Um scharfe Schlüsse zu ziehen, reicht die Genauigkeit der Wägungen nicht aus, die unabhängig voneinander mit verschiedenen Wagen und Gewichtssätzen ausgeführt wurden; selbstverständlich mit den nötigen Korrektionen, aber, in Anbetracht der Fehlergrenzen bei den übrigen Teilen der Messungen, doch nur etwa mit dem Anspruch, daß in der Einzelwägung die Zehntel Milligramm sicher standen.

Instrumente.

Die neuen Beobachtungen bezwecken also, insbesondere die in den Tiegelvoltametern unter den früheren Verhältnissen entstehenden Niederschlagsmengen auf solche zurückzuführen, die bezüglich der Anodenflüssigkeit von vornherein einwandfrei sind. Das alte Tiegelvoltameter (*a*) wurde aus dem von Hrn. W. Wien freundlichst zur Verfügung gestellten, in Würzburg aufbewahrten Originaltiegel und nach dem noch vorhandenen Fingerhut-Schutzgläschen wieder hergestellt. Außerdem wurde eine Kopie (*b*) davon angefertigt.

Zum Vergleiche hiermit dienten erstens einige Voltameter (*A*, *B* und *C*; Fig. 3, $^2/_3$ nat. Gr.) von gleicher Gestalt aber *größeren Abmessungen* als das alte. Der Schutzbecher ($2r = 28$; $h = 20$ mm im Lichten) etwa 12 ccm fassend, hält erstens die Anodenflüssigkeit lange zurück und bewirkt ferner durch seine Ausdehnung, daß die unteren Teile der Tiegelkathode sehr wenig Strom bekommen. In der Tat war der Niederschlag bis zur Höhe 5 mm auf weniger als $^1/_{100}$ des Ganzen zu schätzen und auf dem Tiegelboden so gut wie Null. Man darf von vornherein erwarten, daß in diesen Tiegeln Niederschläge von 1 g Silber, wie sie hier, etwa in einer Stunde, entstehen, nicht merklich durch Anodenprodukte gefälscht sein können. Diese Annahme soll aber geprüft werden.

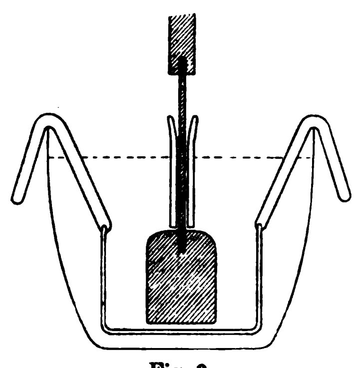


Fig. 3.

Zu dem Zweck wurden die Anordnungen variiert. Erstens wurden Tiegel mit dem beschriebenen und solche mit kleinerem Schutzbecher ($2r = 20$; $h = 20$ mm) hintereinander geschaltet. Genügte der größere nicht, so mußte der andere mit einem weniger als halb so großen Flüssigkeitsvolumen noch weniger genügen und es mußten sich Unterschiede zeigen.

Ferner wurde auch ein Tiegel (D) von der, bei chemischen Analysen gebräuchlichen, von Richards und teilweise von van Dijk im Voltameter angewandten „*hohen Form*“ zugeschaltet; der Schutzbecher ($2r = 20$; $h = 20$ mm) reichte bis fast an den Boden (Fig. 4, $^2/_3$ nat. Gr.). Bis zu 10 mm Höhe setzte sich sehr wenig Silber an.

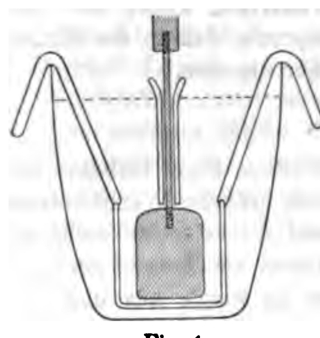


Fig. 4.

Diese Tiegel wiegen etwa 30 g. — Mit freigelassenem Rande von 6—7 mm faßten die Tiegel A, B, C 55 ccm, D 50, a und b 18 ccm.

Bei einigen Versuchen wurde einer der großen Tiegel als Kathode eines *Hebervoltameters* (H) benutzt.

Endlich kam einmal ein, der alten Anordnung mit Kathodenblech im Fußbecherchen und Anode im selben Gefäß kongruentes einfaches *Becherglasvoltameter* (G) mit etwa 100 ccm Lösung (s. Fig. 1) zur Vergleichung.

Eine weitere Prüfung der Annahme ist durch den Vergleich der alten kleinen Tiegel selbst (Fig. 2, p. 586) mit den größeren gegeben. Denn die kleinen sind so viel unvollkommener geschützt, daß in ihnen Fehler, die den großen anhaften, stark vergrößert auftreten müßten. Werden nun keine oder nur kleine Unterschiede gefunden, so darf man eine einwurfsfreie Beschaffenheit der großen Tiegel annehmen.

Es war beabsichtigt, wenn nötig, *mehrere* große Tiegel *neben*einander geschaltet mit *einzelnen* zu vergleichen, indessen genügen, wie man sehen wird, die Ergebnisse der beschriebenen Prüfungen vollständig.

Die ganzen Voltameter. Zum bequemen und genauen Gebrauch diente die folgende, bei Hartmann & Braun in Frankfurt ausgeführte Anordnung. Auf einer Ebonitfußplatte, die zugleich den Anodenhalter trägt, ist eine Kupferplatte befestigt. Von dieser wird der Strom *ohne Klemmung* dem Tiegel mittels dreier abgerundeter und platinierter (oder versilberter oder vernickelter) radialer, nach außen etwas ansteigender



Fig. 5.

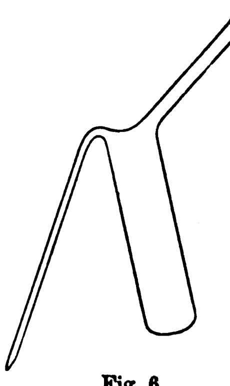
Rippen zugeführt, auf denen der Tiegel steht. Diese Verbindung durch drei belastete Berührungsstellen ist, weil der Tiegelboden eine reine Platinfläche darstellt, merklich widerstandsfrei.

Auf dem in gewöhnlicher Weise verstellbaren Stiel der Anode sitzt, ebenfalls verschiebbar, eine Glocke aus hochpoliertem, also leicht sauber zu erhaltendem Kupferblech,

welche als Schutz gegen Staub und Licht über den Tiegel gesenkt werden kann.

Als Anode diente in den großen Tiegeln ein, ursprünglich 24 g wiegender Silberklotz mit eingeschraubtem Platindraht, über den eine Glaskapillare geschoben war; in den kleinen Tiegeln wie früher ein $4^1/_2$ mm dicker Silberstab.

Nach vollzogener Elektrolyse lüftet man die Glocke, nimmt zunächst mit einer Pipette (Fig. 6, $^1/_4$ nat. Gr.) langsam soviel von der äußeren klaren Lösung weg, daß die Oberfläche des Schutzbechers frei geworden ist, hebt jetzt die Anode und schließlich, an einem seiner drei Stiele, den Schutzbecher heraus. Man befreit hierdurch zugleich die gebrauchte Lösung von einem großen Teile der degenerierten Anodenflüssigkeit. Zu den weiteren Entleerungen dient dieselbe Pipette.


Fig. 6.

Vor dem Wiedergebrauch wird die Anode scharf abgebürstet und gewässert.

Die beschriebenen Einrichtungen am Voltameter empfehlen sich meines Erachtens durch die folgenden Vorzüge. Die drei Radien sind wohl die bequemste und sauberste, für eine beliebige Tiegel- oder Schalenform passende, Unterlage; alles Klemmen ist überflüssig. — Die Schutzglocke gegen Licht und Staub läßt sich leicht und sicher verstellen. — Der Einsatzbecher erlaubt, ohne poröse Hüllen um die Anode zu arbeiten, die, mögen sie aus Papierfiltern oder aus Thon bestehen, im Kontakt mit einer der empfindlichsten Lösungen niemals angenehm sind und manche Beobachter zu Bedenken veranlaßt haben. Auch wenn man, wegen der unleugbaren Annehmlichkeit den Anodenschlamm festzuhalten, vorzieht, die Anode mit Papier oder nach van Dijk mit einem Goochfilter zu umgeben, behält der Einsatzbecher außer dem Schutz der Kathode gegen die Anodenflüssigkeit den, äußerlich nicht unerheblichen Vorteil, daß man nach der Elektrolyse einen großen Teil der degenerierten Lösung von der übrigen abhebt, welche letztere somit länger gebrauchsfähig bleibt.

Solche ökonomische Rücksichten kommen doch auch in

Betracht, denn das Silbervoltameter wird ja nicht nur zu grundlegenden Arbeiten und in großen Instituten gebraucht, wo die Kosten großer Silbernitratmengen bzw. die Mühe ihrer Reinigung wenig ins Gewicht fallen; sondern das Instrument dient recht häufig als Elektrizitätszähler bei physikalisch-chemischen Untersuchungen, bei denen man gegen Fehler von mehreren Zehntausendteln gesichert sein möchte. Die Versuchsdauer ist oft beträchtlich, so daß man gut tut, den Anodeneinwirkungen zu mißtrauen. Andererseits bleiben die Stromstärken zumeist in den Zehnteln Am.; sonst würde freilich bei der in die Figur aufgenommenen Tiegelform als ein Nachteil anzusehen sein, daß die Kathodenfläche nicht ausgenutzt wird. Die gesamte benetzte Fläche des in Figg. 3 und 5, p. 587 und 589 gezeichneten Tiegels beträgt etwa 65 qcm, aber wegen der Stromverteilung um den großen Schutzbecher herum kommt nicht viel mehr als die Hälfte hiervon zu erheblicher Mitwirkung. Übrigens kann man die Ausnutzung der Kathodenfläche sowohl durch eine Schalenform steigern, wo der Strom den Schutzbecher leichter umgeht, wie auch umgekehrt durch die gebräuchliche hohe Form des Analysentiegels (Fig. 4, p. 588), wo ein größerer Teil der Kathode oberhalb des Bechers liegt. Solche Formen werden ohnehin meist zur Verfügung stehen.

Größer als mit 50 ccm Inhalt wird man für gewöhnliche Zwecke den Tiegel nicht gern wählen, einerseits wegen des Aufwandes an Platin und an Silberlösung, andererseits wegen der Wage. Eine solche Größe wird aber auch weitaus am häufigsten genügen.[1])

Die *Anode* ist in Fig. 3 und 5 so abgebildet, wie ich sie ($2r = 13$ mm etwa) benutzt habe. Zu dem breiten Schutzbecher wird man besser reichlich 20 mm Durchmesser wählen.

Daß die über den Platinstiel geschobene isolierende *Kapillare* notwendig gewesen sei, soll nicht behauptet werden, denn zur

1) In der Arbeit des National Physical Laboratory werden meist Schalen von mindestens 200 qcm Elektrodenfläche mit einem Inhalt von 250 ccm gebraucht. Es wird aber auch nachgewiesen, daß hiermit Ströme bis zu 8 Am. gemessen werden können; bis 1 Am. reichen also die oben angenommenen Größen jedenfalls aus.

Elektrolyse an dem Platinstiel hätte das Spannungsgefälle bei meinen Strömen wohl nicht genügt; bei starken Strömen ist die Isolierung anzuraten. — Jedenfalls schützt die Kapillare die Einschraubstelle des Stieles in den Silberklotz gegen Korrosion.

Versuche.

Die Niederschläge wurden auf blankem, mit Salpetersäure, Alkohol und Wasser behandelten, dann geglühten Platin gebildet. Die Lösungen waren durch Hartfilter gegangen. In dem von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt bezogenen Anodensilber und kristallisierten Nitrat waren, nach freundlicher Prüfung durch die Kollegen Zincke und Schenck, keine fremden Metalle nachzuweisen. — Das Wasser, im Ballon von Kahlbaum bezogen, war, trotz dem weiten Transport, vorzüglich rein.

Wägung. Für jede Kathode bestand eine Platintara; die Silbermengen wurden durch ein gemeinschaftliches Gegengewicht und einen *Milligramm*-Reiter äquilibriert, der also unmittelbar die Gewichts*differenzen* ergab. Die, unter steter Bestimmung des Nullpunktes und des Balkenverhältnisses, an einer vortrefflichen Sartoriusschen Wage ausgeführten Wägungen waren an sich auf etwa $\pm {}^1/_{40}$ mg zuverlässig, die Gewichte der blanken oder mit Silber beschlagenen Kathoden, selbst innerhalb einer Woche, merklich konstant, auch einem tagelangen Aufenthalt im evakuierten Exsikkator neben Schwefelsäure gegenüber unempfindlich.

Ausgewaschen wurde nach den für das Deutsche Reich bestehenden Vorschriften, u. a. einmal 10 min lang bei 70—90°. Die letzten Waschwasser wurden mit Jodwasserstoff oder durch ihr Leitvermögen als silberfrei geprüft. Die aus jedem Tiegel stammenden Flüssigkeiten werden natürlich für sich gesammelt.

Man erwärmte dann die Kathoden mit loser Bedeckung etwa 25 min lang auf 240—250° in einem Trockenkasten, der gegen den Eintritt von Flammengasen geschützt war, weil sich der Verdacht gebildet hatte, daß solche in längerer Zeit das Gewicht ein wenig wachsen ließen.

Ungeachtet der Vorsichtsmaßregeln kommen zuweilen zwischen zwei gleichen Voltametern Differenzen bis über ein

Zehntel Milligramm vor, die jedenfalls, trotz aller auf das Ausheben und Auswaschen verwendeten Aufmerksamkeit, von diesen, wegen abgelöster Silberkörnchen[1]) oft erschwerten Manipulationen verschuldet sind.

Resultate.

Die Lösungen waren 20 proz.; zum zweiten und vierten Versuch dienten schon einmal gebrauchte Lösungen, natürlich ohne die abgeheberte Anodenflüssigkeit. Die Stromstärke betrug etwa $^1/_4$, bei dem vierten Versuch $^1/_3$ Am.

Meist wurden vier Voltameter gleichzeitig eingeschaltet, sorgfältig gegeneinander isoliert. Im folgenden werden das Mittel aus allen Niederschlagsgewichten und die Differenzen der einzelnen Voltameter (vgl. p. 585 bis 588) gegen dieses Mittel gegeben:

Niederschlag	Große Tiegel		Kleine Tiegel	
Mittel	*A*	*C* (kl. Schutzbecher)	*a*	*b*
1034,70 mg	−0,03	+0,01	−0,09 *	+0,11 * mg
1061,57 „	(−0,02)**	−0,03	+0,03	+0,03 „

* Bemerkung zu *a* und *b*: Einige Körnchen aus dem Waschwasser, zusammen 0,07 mg, sind hier, dem Protokoll entsprechend, zu *b* gerechnet worden. Vermutlich gehörten sie zu *a*; in diesem Falle werden die beiden Differenzen = −0,02 und +0,04.

** *A* war zunächst um etwa 0,4 mg leichter als die anderen. Dann fanden sich in der abgeheberten Lösung einige Körnchen, die für sich gewogen und *A* zugerechnet wurden.

	Große Tiegel			Kleine Tiegel	
	A	*B*	*C* (kl. Becher)	*a*	*b*
1067,36 mg	−0,02	−0,01	(−0,21) *	+0,06	+0,03 mg

* *C* hatte Verluste beim Auswaschen, die jedenfalls nicht vollständig eingebracht worden sind. Die Zahl hat im arithmetischen Mittel das Gewicht $^1/_4$ erhalten. — Tiegel *a* war auch lufttrocken gewogen worden und hatte dasselbe Gewicht gegeben.

---

1) Die Herren Duschak und Hulett (l. c. p. 261) rauhen die Platinflächen chemisch und mechanisch ein wenig. Vielleicht ist dies ein gutes Schutzmittel gegen die lästigen, mit Vorliebe schwimmenden Ablösungen.

Niederschlag	Große Tiegel		Kl. Tiegel	Hebervoltameter
Mittel	*C* (kl. Becher)	*D*, hohe Form	*a*	*A*
1259,76 mg	−0,04	−0,02	−0,05	+0,11 mg

	Tiegel *C* (kl. Becher)	Hebervoltameter	Becherglasvoltameter
1102,75 mg	−0,06	+0,09	−0,08 mg

Im Mittel ergeben sich hieraus in Bruchteilen der Gesamtniederschläge die folgenden Überschüsse in den einzelnen Voltameterformen über den jeweiligen Mittelwert:

Große Tiegel; da ein systematischer Unterschied zwischen ihnen nicht zu erkennen ist, alle zusammen. Neun Versuche . . .	$-0{,}0_4 2$
Kleine Tiegel; sieben Versuche	$+0{,}0_4 2$
Hebervoltameter, zwei Versuche	$+0{,}0_4 8$
Einfaches Becherglas, ein Versuch	$-0{,}0_4 3$

Unerwartet und jedenfalls ohne Zusammenhang mit Anodenprodukten, zeigt das Hebervoltameter die *größte positive Differenz.* Der Umstand, daß diese Form weniger gegen Licht geschützt war, könnte zu der Hypothese verleiten, daß hierin die Ursache liege. Die Elektrolyse ging bei Tageslicht vor sich, welches übrigens am Orte der Voltameter stark gedämpft war. Gegen die Annahme spricht, daß das einfache Becherglas, dem Lichte in ähnlichem Maße ausgesetzt, den Überschuß nicht zeigt.

Keine von allen Zahlen erreicht ein Hundertel Prozent. Alle größeren Tiegel verhalten sich, unabhängig von ihren Modifikationen, merklich gleich. Die kleinen geben gegen sie im Durchschnitt ein kleines Plus, welches also von der Anodenflüssigkeit herrühren mag. Es beträgt $0{,}0_4 2 - (-0{,}0_4 2) = + 0{,}0_4 4$, das ist $^1/_{250}$ Proz.

Wollte man nun auf dieser Grundlage die alten Messungen von W. und F. Kohlrausch korrigieren, so wäre der Prozentsatz erstens deswegen herabzusetzen, weil die Elektrolyse damals durchschnittlich nicht so lange fortgesetzt wurde wie jetzt, und weil ein Einfluß von Anodenprodukten naturgemäß beschleunigt steigen muß.[1] Im Schlußresultat wäre er dann

1) Vgl. hierüber die Bemerkung von van Dijk, Ann. d. Phys. **21.** p. 845. 1906.

noch etwa zu halbieren, weil das alte Resultat nur zur Hälfte auf dem Tiegelvoltameter beruht; man kommt hierdurch auf höchstens $^1/_{500}$ Proz. — die Herren Richards und Heimrod schätzten die Korrektion 25mal größer —, kurz, *es bleibt von seiten eines Einflusses von Anodenprodukten an dem alten Resultat 1,1183 nichts merkliches zu korrigieren.*

Zu danken habe ich dem Kuratorium der Jagor-Stiftung für die Bewilligung der, besonders von Platingeräten, Wagen und Gewichten geforderten erheblichen Mittel; der Kaiserlichen Normal-Eichungskommission für die entgegenkommende Prüfung der Gewichte; dann in Marburg Hrn. Richarz für die freundliche Einräumung eines Laboratoriums im Physikalischen Institut und Hrn. O. Richter für bereitwillige Unterstützung, besonders bei den Wägungen.

Ich habe diesen Aufsatz zurückgehalten, bis die von den Herren Smith, Mather und Lowry im National Physical Laboratory ausgeführten Messungen, welche der Royal Society im Juli 1907 vorgelegt und dann im Dezemberheft der Proceedings skizziert worden sind, jetzt ausführlich[1]) vorliegen — eine im großen Stil ausgeführte Arbeit, sowohl im elektrodynamischen mit Hrn. Ayrton bearbeiteten[2]), wie im chemischen Teil. Uns interessiert hier der letztere, welcher eine ausgedehnte kritische Untersuchung solcher Silbervoltameter bringt, die mit großen Lösungsmengen arbeiten.

Die Untersuchungen über den Einfluß der Anodenflüssigkeit haben erfreulich negative Resultate gegeben. Da die Voltameter den von Lord Rayleigh gebrauchten entsprechen und mit Stromstärken von $^1/_2$ bis 8 Am. geprüft wurden, so wird man ohne weiteres schließen dürfen, daß auch das Rayleighsche Resultat $1{,}1179_4$ von seiten der Anodenflüssigkeit keinem Einwand unterliegt.

1) F. E. Smith, T. Mather u. T. M. Lowry, Phil. Trans. (A) 207. p. 545. 1908.

2) W. E. Ayrton, T. Mather u. F. E. Smith, Phil. Trans. (A) 207. p. 463. 1908. — Beide Abhandlungen auch in Vol. IV der Collected Researches des Nat. Phys. Labor. 1908.

Direkte Schlüsse auf das unserige lassen sich nicht ziehen, da die Verfasser ähnliche Voltameterformen wie die unserigen nicht gebraucht haben. Auch waren ihre Lösungsmengen vielfach größer. Da andererseits aber auch die Niederschlagsmengen vielfach größer waren, so bildet das Ausbleiben von Störungen immerhin eine willkommene Stütze für den in diesem Aufsatze gezogenen Schluß.

Wertvoll erscheint auch das Ergebnis (p. 573), daß, unter Innehaltung angemessener Stromdichten, Lösungen zwischen $1^1/_2$ und 50 Proz. keinen sicheren Unterschied erkennen ließen. Die daran angeschlossene Bemerkung, daß es nicht genügt, die Konzentration der Lösung festzusetzen, ohne die Lösungsmenge, die Kathodenfläche und die Stromstärke zu bestimmen, ist selbstverständlich richtig; die Bestimmungen für das Deutsche Reich z. B. enthalten solche Festsetzungen.

Marburg, im Juni 1908.

(Eingegangen 13. Juni 1908.)

9. *Sättigungsstrom und Stromkurve einer schlecht leitenden Flüssigkeit;*
von Gustav Mie.

Das Problem der Elektrizitätsleitung in einem ionenarmen Leiter, mit dem ich mich vor einigen Jahren schon einmal beschäftigte[1], gewann neuerdings ein erhöhtes Interesse als es gelang, in einer schlecht leitenden Flüssigkeit, nämlich dem Äthyläther, Sättigungsstrom zu beobachten. Diese Beobachtung ist von Hrn. J. Schröder im Greifswalder physikalischen Institut gemacht worden und wird in nächster Zeit veröffentlicht werden. Hr. Schröder hat dabei sorgfältig gereinigten Äthyläther verwendet, indessen ist doch noch ein Stoff in äußerst kleinen Mengen als Verunreinigung zugegen gewesen, der das Leitvermögen vergrößerte. Es ist das daraus zu schließen, daß bei wochenlang dauerndem Stromdurchgang die Leitfähigkeit nach und nach herunterging, was ja eintreten muß, wenn durch den Strom ein dissoziierter Fremdstoff nach und nach verbraucht wird. Schließlich stellte sich ein anscheinend stationäres Verhalten ein, das vielleicht dem reinen Äthyläther zuzuschreiben ist. Während sich so die Stromleitung in der Flüssigkeit ganz langsam änderte, konnte Hr. Schröder eine größere Anzahl von Stromspannungskurven aufnehmen, die sämtlich das typische Aussehen von Sättigungsstromkurven hatten und von denen jede als ganzes immer etwas niedriger lag, als die vorhergehende, bis die stationäre Endkurve erreicht war.

Weit bequemer als die Stromstärke–Spannungskurve ist für die Diskussion der Eigentümlichkeiten eines ionenarmen Leiters die Stromstärke–Leitfähigkeitskurve, die meines Wissens

1) G. Mie, Ann. d. Phys. 13. p. 857. 1904.

zuerst von Hrn. E. v. Schweidler[1]) zu diesem Zweck gebraucht worden ist. Unter Leitfähigkeit ist dabei einfach der Quotient Stromstärke durch Spannung zu verstehen. Wäre die von J. J. Thomson unter der Voraussetzung eines homogenen Stromfeldes berechnete Formel richtig, so wäre die Strom–Leitfähigkeitskurve einfach eine Parabel. In der von mir benutzten Schreibweise lautet die Thomsonsche Formel[2]):

$$\psi = \frac{R \cdot J}{\sqrt{1 - \frac{J}{J_M}}},$$

wo ψ die Spannung, J die Stromstärke, J_M die Sättigungsstromstärke, R der Widerstand bei unendlich kleinem Strom bedeuten. Nennen wir $\varLambda$, $\varLambda_0$ die Leitfähigkeiten bei der Stromstärke J und bei unendlich kleinem Strom, also:

$$\varLambda = J/\psi, \quad \varLambda_0 = 1/R,$$

so ist die Gleichung der Strom–Leitfähigkeitskurve:

$$\frac{\varLambda^2}{\varLambda_0^2} = 1 - \frac{J}{J_M}$$

also die Gleichung einer Parabel.

In meiner zitierten Arbeit habe ich nachgewiesen, daß die notwendig eintretenden Ungleichmäßigkeiten des elektrischen Stromfeldes recht bedeutende Abweichungen von der einfachen Thomsonschen Formel mit sich bringen. Und in der Tat zeigten sämtliche von Hrn. Schröder aufgenommene Kurven regelmäßig systematische Abweichungen von der Parabelform. Es schien mir nun wichtig zu untersuchen, ob diese Abweichungen durch die von mir durchgeführte genauere Berechnung erklärt werden. Es ist ja a priori zu erwarten, daß in den schwer beweglichen Flüssigkeiten die Voraussetzungen der Theorie besser erfüllt sind, als in den leicht beweglichen Gasen, wo durch Wirbelbewegungen leicht Störungen des Feldes eintreten können. Leider sind Hrn. Schröders Messungen für kleine Feldstärken noch mit einem durch einen gewissen

1) E. v. Schweidler, Wiener Ber. 113. Abt. IIa. p. 881. 1904.
2) G. Mie, l. c. p. 886.

Diffusionsvorgang verursachten Fehler behaftet, der bei einer Wiederholung der Messung leicht zu vermeiden sein wird. Bei der im folgenden gebrachten Vergleichung von zwei der von Hrn. Schröder empirisch gefundenen Kurven mit den entsprechenden berechneten müssen wir ihn aber natürlich mit berücksichtigen.

1. Die Form der von mir berechneten Stromspannungskurven ist wesentlich bestimmt durch zwei charakteristische Konstanten, die ich mit den Buchstaben λ und $\varkappa$[1]) bezeichnet habe. Es ist:

$$\lambda = \frac{u_K + u_A}{\alpha \cdot \varepsilon_0} \cdot F,$$

wo u_K, u_A die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, F die Äquivalentladung, also $(u_A + u_K) \cdot F$ die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlich kleiner Spannung bedeuten, ferner α den Wiedervereinigungskoeffizienten der Ionen und ε_0 die absolute Dielektrizität des Mediums in dem benutzten Maßsystem (z. B. in dem von mir gebrauchten praktischen Maßsystem fürs Vakuum $\varepsilon_0 = 0{,}884 \cdot 10^{-13}$, für Äthyläther $\varepsilon_0 = 4{,}35 \cdot 0{,}884 \cdot 10^{-13}$). Diese Größe λ ist weiter nichts als der reziproke Wert der Langevinschen Zahl, welche den Bruchteil der Ionenzusammenstöße angibt, bei dem Wiedervereinigung eintritt. Da die Langevinsche Zahl ihrer Natur nach ein echter Bruch ist, der für hohe Drucke des ionisierten Gases den Grenzwert 1 annimmt, so ist λ stets größer als 1 und nur bei hohen Gasdrucken gleich 1.

Da es wohl als sicher anzunehmen ist, daß Flüssigkeiten dasselbe Verhalten zeigen, wie Gase bei sehr hohen Drucken, so werde ich hier der Konstanten λ den Wert 1 geben.

Es wäre übrigens ein leichtes, die Berechnungen auch auf Werte $\lambda > 1$ auszudehnen.

Die zweite Konstante $\varkappa$ ist folgendermaßen definiert:

$$\varkappa = \frac{u_A - u_K}{u_A + u_K}.$$

Sie ist positiv oder negativ und ihr absoluter Betrag ist in vielen Fällen ein sehr kleiner Bruch. In meiner früheren

---

1) G. Mie, l. c. p. 861.

Arbeit habe ich mich auf die Berechnung unter Annahme eines sehr kleinen $\varkappa$ beschränkt. Nun ist es aber, wie man bei Betrachtung der Zahlen für Wanderungsgeschwindigkeit in wässerigen Lösungen sieht, sehr wohl möglich, daß $\varkappa$ bis 0,5 und darüber hinausgeht, und bei derartig großen Werten von $\varkappa$ ist die von mir durchgeführte Näherungsrechnung nicht mehr zu brauchen.

Im folgenden soll also das Problem für $\lambda = 1$ und beliebige Werte $\varkappa$ gelöst werden.

2. Um die Feldstärke E in dem Zwischenraum zwischen den beiden plattenförmigen Elektroden als Funktion des Abstandes x von der einen Elektrode (z. B. der Anode) zu berechnen, habe ich die folgenden beiden Variabeln eingeführt (l. c. p. 861, 862):

$$z = \frac{E^2}{a^2}, \quad a = \frac{1}{A_0} \cdot \frac{J}{2A},$$

$$\xi = \frac{x}{A} \cdot \frac{J_M}{J},$$

wo $2A$ den Abstand der beiden Elektroden, J, J_M die Dichte des herrschenden Stromes und des Sättigungsstromes, A_0 $(= 1/R)$ das Leitvermögen bei unendlich kleiner Stromdichte bedeuten. ξ ist die unabhängige, z die abhängige Variable. Die Differentialgleichung für z enthält in ihren Koeffizienten nur noch die beiden in 1. besprochenen Konstanten λ und $\varkappa$. Sie ist von zweiter Ordnung und es treten deswegen in das Integral noch zwei aus den Anfangsbedingungen zu bestimmende Konstanten ein. Als Anfangsbedingungen sind gegeben, daß unmittelbar an der Anode die positiven Ionen fehlen ($v_K = 0$), unmittelbar an der Kathode die negativen ($v_A = 0$). Daraus ergibt sich ein Koeffizient der Reihe für z, wenn man um $\xi = 0$ entwickelt (an der Anodenseite), und einer der Reihe in der Umgebung von $\xi = 2 . J_M/J$ (Kathodenseite), und zwar jedesmal der Faktor der ersten Potenz (c_{1A} und c_{1K} auf p. 863 der zitierten Arbeit). Führt man die Reihenentwickelung aus sowohl für die Anodenseite, als auch für die Kathodenseite, so bleibt in jeder der beiden Reihen noch eine unbestimmte Größe, nämlich das konstante Glied (c_{0A} und c_{0K}). Man muß, um diese zu gewinnen, noch die Bedingung einführen, daß beide Reihenentwickelungen in der Mitte des Feldes zusammentreffen.

Schließlich werden so also alle Koeffizienten aus c_{1A} und c_{1K} und aus den Konstanten λ und $\varkappa$ zusammengesetzt. Nun ergeben sich aber aus den genannten Anfangsbedingungen für c_{1A} und c_{1K} die Werte (l. c. p. 863):

$$c_{1A} = \frac{2\lambda}{1+\varkappa}, \quad c_{1K} = \frac{2\lambda}{1-\varkappa}.$$

Wir sehen hieraus, daß in sämtlichen Koeffizienten der Reihenentwickelungen, die man für z aufstellen kann, als einzige Parameter die beiden Konstanten λ und $\varkappa$ vorkommen. Wir können das ausdrücken, indem wir schreiben:

$$z = \varphi(\xi;\, \lambda,\, \varkappa),$$

wo wir also unter φ eine Funktion verstehen, deren Koeffizienten reine unbenannte Zahlen sind.

Es handelt sich jetzt weiter darum, die gesamte Spannung ψ zwischen den Elektroden zu finden. Es ist:

$$\psi = \int\limits_0^{2A} E\,.\,d x = a\,.\,A \cdot \frac{J}{J_M} \cdot \int\limits_0^{\frac{2\,.\,J_M}{J}} \sqrt{z}\,.\,d\,\xi\,.$$

Setzt man nun:

$$\frac{J}{\psi} = \Lambda,$$

wo also Λ nach unserer Definition das „Leitvermögen“ bei der Stromdichte J bedeutet, so ist:

$$2 \cdot \frac{\Lambda_0}{\Lambda} = \frac{J}{J_M} \cdot \int\limits_0^{2\frac{J_M}{J}} \sqrt{z}\,.\,d\,\xi\,.$$

Aus dem, was wir soeben von z bewiesen haben, folgt:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = F\left(\frac{J}{J_M};\, \lambda,\, \varkappa\right),$$

wo F eine Funktion bedeutet, deren Koeffizienten lauter reine unbenannte Zahlen sind.

Ich will nun die Stromstärke–Leitfähigkeitskurve, die wir bekommen, wenn wir die Leitfähigkeit als Bruchteil der maxi-

malen Leitfähigkeit Δ_0 angeben (also Δ / Δ_0), und die Stromstärke als Bruchteil des Sättigungsstromes J_M (also J / J_M), *die reduzierte Stromstärke—Leitfähigkeitskurve* nennen.

Wir können dann unser eben gewonnenes Resultat folgendermaßen formulieren:

Die Koeffizienten der Gleichung der reduzierten Stromstärke—Leitfähigkeitskurve hängen allein von den beiden Parametern λ, $\varkappa$ ab.

Die Form der Kurve ist also unter anderem unabhängig von dem Elektrodenabstand.

Ferner können wir noch sagen, daß $\varkappa$ nur in geraden Potenzen ($\varkappa^2$, $\varkappa^4$ usw.) vorkommen kann, da es sein Vorzeichen wechselt, wenn man Anode und Kathode vertauscht, während die Stromkurve durch diese Vertauschung nicht geändert werden kann.

3. Wir wollen nunmehr die Beschränkung, von der wir in 1. gesprochen haben, einführen, indem wir setzen $\lambda = 1$. Dann lautet die Differentialgleichung für z (l. c. p. 862):

$$\frac{1-\varkappa^2}{2} \cdot \left(z \cdot \frac{d^2 z}{d\xi^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{dz}{d\xi} \right)^2 \right) + \varkappa \cdot \frac{dz}{d\xi} - z + 1 = 0 .$$

Diese Gleichung wird etwas einfacher, wenn wir gleich anstatt z die Größe $\sqrt{z}$ einführen, die später doch zur Berechnung von ψ gebraucht wird. Wir setzen also:

$$\sqrt{z} = \zeta$$

und bekommen nun folgende Gleichung:

$$(1) \qquad (1-\varkappa^2) \cdot \zeta^2 \cdot \frac{d^2 \zeta}{d\xi^2} + 2\varkappa \cdot \frac{d\zeta}{d\xi} - \frac{\zeta^2 - 1}{\zeta} = 0 .$$

Wir wollen nun weiter den Anfangswert von ζ an einer Elektrode mit ζ_0 bezeichnen. Wenn deutlich unterschieden werden soll, ob der an der Anode oder der an der Kathode gemeint ist, so werden wir schreiben ζ_{0A} oder ζ_{0K}. Die Anfangsbedingungen (an der Anode $v_K = 0$, an der Kathode $v_A = 0$) ergeben dann (vgl. l. c. p. 863):

$$(2) \qquad \left(\frac{d\zeta}{d\xi} \right)_{\xi = 0} = - \frac{1}{1+\varkappa} \cdot \frac{1}{\zeta_{0A}} ,$$

$$(3) \qquad \left(\frac{d\zeta}{d\xi} \right)_{\xi = \frac{2 J_M}{J}} = + \frac{1}{1-\varkappa} \cdot \frac{1}{\zeta_{0K}} .$$

Es kommt jetzt alles darauf an, die Werte ζ_{0A} und ζ_{0K} zu berechnen.

Wir führen die Rechnung nur aus für die beiden Fälle: 1. J/J_M klein, 2. $1 - J/J_M$ klein.

4. Im ersten Fall ist der Verlauf der Funktion ζ der, daß sie in der Nähe der Elektrode von dem Wert ζ_0 mit zunehmender Entfernung (ξ) ziemlich rasch auf einen von 1 sehr wenig verschiedenen Wert heruntergeht; im Mittelfeld bleibt sie über eine längere Strecke konstant ganz nahe bei 1, um dann in der Nähe der anderen Elektrode wieder rasch zu steigen. Wir können deswegen ζ in der Nähe der Elektrode, von der wir ausgehen (der Anode), ziemlich gut durch folgende Funktion wiedergeben (l. c. p. 874):

$$\zeta = 1 + (\zeta_0 - 1) \, . \, e^{-\alpha_1 \xi - \alpha_2 \xi^2} \, . \tag{4}$$

Wir können die Reihe, die den Exponenten von e bildet, ganz gut mit dem Gliede ξ^2 abbrechen, da die weiter unten unter dieser Voraussetzung für α_1 und α_2 ermittelten Werte ergeben, daß an einer Stelle, wo ζ schon nahezu 1 ist, noch immer $\alpha_2 \xi^2$ kleiner als $\alpha_1 \xi$ ist. Wollte man (was für genauere Rechnungen natürlich nötig wäre) noch Glieder $\alpha_3 \xi^3$ usw. hinzufügen, so würde dadurch die Rechnung gleich bedeutend komplizierter werden.

Da wir für die Entwickelung von ζ in der Nähe der anderen Elektrode einen Ausdruck brauchen werden, der ebenso wie (4) aussieht, so ist die Bedingung, daß beide Entwickelungen im Mittelfeld (für große ξ) zusammentreffen, schon von vornherein erfüllt.

Es ist nun nicht schwer, die beiden Koeffizienten α_1 und α_2 durch ζ_0 und $\varkappa$ auszudrücken. Wir haben:

$$\left\{ \begin{aligned} &(\zeta - 1) = (\zeta_0 - 1) \, . \, e^{-\alpha_1 \xi - \alpha_2 \xi^2} \, , \\ &\frac{d\zeta}{d\xi} = -(\alpha_1 + 2\,\alpha_2 \, . \, \xi) \, . \, (\zeta - 1) \, , \\ &\frac{d^2\zeta}{d\xi^2} = -(\alpha_1 + 2\,\alpha_2 \, . \, \xi) \cdot \frac{d\zeta}{d\xi} - 2\,\alpha_2 (\zeta - 1) \, , \end{aligned} \right. \tag{5}$$

Setzen wir in diesen Gleichungen ein: $\xi = 0$, $\zeta = \zeta_0$, $d\zeta/d\xi = -1/(1+\varkappa) \, . \, \zeta_0$, eliminieren wir außerdem aus der

letzten den zweiten Differentialquotienten mit Hilfe der Gleichung (1), so bekommen wir:

$$(6)\quad \begin{cases} \alpha_1 = \dfrac{1}{(1+\varkappa)\cdot\zeta_0(\zeta_0-1)}, \\ \alpha_2 = \dfrac{\alpha_1^2}{2}\cdot\left(1+\dfrac{\zeta_0-1}{\zeta_0}-\dfrac{1+\varkappa}{1-\varkappa}\cdot\zeta_0(\zeta_0-1)\right). \end{cases}$$

Wir wollen ferner für eine im folgenden besonders wichtige Größe noch ein eigenes Zeichen einführen, indem wir setzen:

$$(7)\quad \delta = \frac{2\cdot\alpha_2}{\alpha_1^2} = 1+\frac{\zeta_0-1}{\zeta_0}-\frac{1+\varkappa}{1-\varkappa}\cdot\zeta_0\cdot(\zeta_0-1).$$

Die Voraussetzung, unter der die folgenden Rechnungen gültig sind, ist also, daß sie einen kleinen Wert für δ ergeben.

Wir müssen jetzt die einzige Größe, die in den Ausdrücken für α_1 und α_2 noch unbestimmt geblieben ist, nämlich ζ_0, in der Weise zu berechnen suchen, daß der in (5) angegebene Ausdruck für ζ nicht nur im Punkte $\xi = 0$, sondern in dem ganzen Gebiet an der Elektrode die Differentialgleichung (1) möglichst gut befriedigt. Bequemer als ζ selbst ist für diese Untersuchung der erste Differentialquotient, den wir in seiner Abhängigkeit von dem Wert der Größe ζ untersuchen können. Wir können dann nämlich das Ende des betrachteten Gebietes genauer präzisieren als die Gegend, wo $\zeta = 1$ wird, während wir den zugehörigen Wert ξ unbestimmt lassen können. Wir wollen also setzen:

$$(8)\quad \frac{d\zeta}{d\xi} = v(\zeta).$$

Es ist dann:

$$(9)\quad \frac{dv}{d\zeta}\cdot v = \frac{dv}{d\xi} = \frac{d^2\zeta}{d\xi^2}$$

und die Differentialgleichung für v lautet:

$$(10)\quad (1-\varkappa^2)\cdot v\cdot\frac{dv}{d\xi} + 2\varkappa\cdot\frac{v}{\zeta^2} - \frac{\zeta^2-1}{\zeta^3} = 0.$$

Der Ausdruck für v, der diese Gleichung befriedigen soll, ist aus (5) zu entnehmen.

Aus der ersten der Gleichungen (5) ergibt sich nämlich:

$$\alpha_1 \cdot \xi + \alpha_2 \cdot \xi^2 = \ln \frac{\zeta_0 - 1}{\zeta - 1}.$$

Quadriert man die zweite, so erhält man:

$$v^2 = \left(\alpha_1^2 + 4\alpha_2 \cdot (\alpha_1 \xi + \alpha_2 \xi^2)\right) \cdot (\zeta - 1)^2;$$

also indem man ξ eliminiert:

$$(11) \qquad v^2 = \left(\alpha_1^2 + 4\alpha_2 . \ln \frac{\zeta_0 - 1}{\zeta - 1}\right) . (\zeta - 1)^2$$

oder auch:

$$(11\,\mathrm{a}) \qquad v^2 = \alpha_1^2 . \left(1 + 2\,\delta . \ln \frac{\zeta_0 - 1}{\zeta - 1}\right) . (\zeta - 1)^2 .$$

Die so definierte Funktion v soll nun also die Gleichung (10) möglichst genau befriedigen. Das nächstliegende wäre, in die Gleichung (10) diesen Wert v einzusetzen, darauf die rechte Seite in eine Potenzreihe nach $\zeta_0 - \zeta$ zu entwickeln und die Koeffizienten der ersten Glieder Null zu setzen. Der erste verschwindet schon von selber infolge der in (6) getroffenen Bestimmung für α_2, der zweite gibt eine Gleichung, aus der man ζ_0 berechnen kann; für die folgenden Glieder ist keine Übereinstimmung mehr zu erreichen.

Ich zog aber eine andere Methode vor. In die Gleichung (10) werde zunächst in das zweite Glied der linken Seite die durch Formel (11) definierte Größe v (und zwar mit negativem Vorzeichen), die wir hier v_1 nennen wollen, eingesetzt und darauf integriert Man bekommt:

$$(12) \qquad v^2 = \frac{1}{1 - \varkappa^2} \cdot \left(2 \ln \zeta - \frac{\zeta^2 - 1}{\zeta^2} - 4\,\varkappa . \int_1^\zeta \frac{v_1}{\zeta^2} \cdot d\,\zeta\right).$$

Das aus (12) berechnete v sollte mit dem aus (11) berechneten v_1, wenn dieses das Integral von (10) darstellte, identisch sein. In der Tat stimmen beide in dem Punkt $\zeta = 1$ überein, wo beide $v = 0$ liefern. Im übrigen Verlauf aber können sie nicht völlig zusammenfallen. Die beste Annäherung erreicht man für den allein in Betracht kommenden Bereich von $\zeta = 1$ bis $\zeta = \zeta_0$ jedenfalls dann, wenn man sie auch in dem zweiten Endpunkt ($\zeta = \zeta_0$) einander gleich macht. Wir setzen demnach:

$$(13)\quad\begin{cases}\dfrac{1-\varkappa}{1+\varkappa}\cdot\dfrac{1}{\zeta_0^2} = 2\ln\zeta_0 - \dfrac{\zeta_0^2-1}{\zeta_0^2} - 4\varkappa\cdot\displaystyle\int_1^{\zeta_0}\frac{v_1}{\zeta^2}\cdot d\zeta\\[2ex] v_1 = -\alpha_1\cdot\sqrt{1+2\delta\cdot\ln\dfrac{\zeta_0-1}{\zeta-1}}\cdot(\zeta-1).\end{cases}$$

Setzt man hier für α_1 und δ die Werte aus (6) und (7) ein, so ist (13) die transzendente Gleichung für ζ_0, die wir zu lösen haben. Dazu müssen wir zuerst noch das in ihr vorkommende bestimmte Integral auswerten. Da δ, wie wir voraussetzen, nur klein ist, und $\ln(\zeta_0-1)/(\zeta-1)$ nur für solche Werte von ζ, die von 1 wenig abweichen, groß wird, andererseits aber für diese Werte gerade v_1 selber klein wird, also wenig für die Berechnung des Integrals in Betracht kommt, so können wir ohne Bedenken folgende Näherungsformel verwenden:

$$v_1 = -\alpha_1\cdot\left(1+\delta\cdot\ln\frac{\zeta_0-1}{\zeta-1}\right)\cdot(\zeta-1).$$

Wir führen für einen Moment folgende Abkürzung ein:

$$\varphi(\zeta_0) = \int_1^{\zeta_0}\ln\frac{\zeta_0-1}{\zeta-1}\cdot\frac{\zeta-1}{\zeta^2}\cdot d\zeta.$$

Dann lautet die transzendente Gleichung für ζ_0:

$$\frac{1-\varkappa}{1+\varkappa}\cdot\frac{1}{\zeta_0^2} = 2\cdot\ln\zeta_0 - \frac{\zeta_0^2-1}{\zeta_0^2} + 4\varkappa\cdot\alpha_1\cdot\left(\ln\zeta_0 - \frac{\zeta_0-1}{\zeta_0} + \delta\cdot\varphi(\zeta_0)\right).$$

Wir wollen nun noch einen einfachen Ausdruck für $\varphi(\zeta_0)$ suchen. Setzen wir:

$$\frac{\zeta-1}{\zeta_0-1} = 1-t,$$

so wird:

$$\varphi(\zeta_0) = -\frac{(\zeta_0-1)^2}{\zeta_0^2}\cdot\int_0^1\frac{(1-t)\cdot\ln(1-t)}{\left(1-\dfrac{\zeta_0-1}{\zeta_0}\cdot t\right)^2}\cdot dt.$$

Dieses bestimmte Integral ist in der Theorie der hypergeometrischen Funktionen bekannt und liefert:

$$\varphi(\zeta_0) = \frac{(\zeta_0 - 1)^2}{\zeta_0^2} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{3}\right) \cdot \frac{\zeta_0 - 1}{\zeta_0} + \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{4}\right) \cdot \frac{(\zeta_0 - 1)^2}{\zeta_0^2} + \ldots\right)$$

Rechnet man die in dieser Reihe vorkommenden Zahlenfaktoren aus, so erhält man:

$$\varphi(\zeta_0) = \frac{(\zeta_0 - 1)^2}{4 \cdot \zeta_0^2} \cdot \left(1 + \frac{10}{9} \cdot \frac{\zeta_0 - 1}{\zeta_0} + \frac{13}{12} \cdot \frac{(\zeta_0 - 1)^2}{\zeta_0^2} + 1{,}027 \cdot \frac{(\zeta_0 - 1)^3}{\zeta_0^3} + 0{,}967 \cdot \frac{(\zeta_0 - 1)^4}{\zeta_0^4} + \ldots\right)$$

Da alle Koeffizienten der hier stehenden Reihe nur wenig von 1 verschieden sind und andererseits die Variable $(\zeta_0 - 1)/\zeta_0$ stets ein echter Bruch ist, so ist ihr Wert, bis auf wenige Prozent genau, einfach zu berechnen als:

$$\frac{1}{1 - \frac{\zeta_0 - 1}{\zeta_0}} = \zeta_0 .$$

Es hat sich somit ergeben:

$$\varphi(\zeta_0) = \frac{(\zeta_0 - 1)^2}{4\,\zeta_0} .$$

Wir setzen dies in die Gleichung für ζ_0 ein, ferner die Werte von α_1 und δ aus (6) und (7) und erhalten nach einigen kleinen Umformungen:

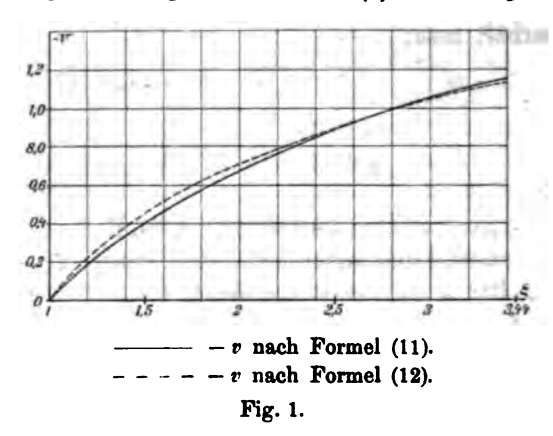
$$(14)\quad \zeta_0 \cdot (2 . \ln \zeta_0 - 1) = \frac{\frac{1+\varkappa}{1-\varkappa} \cdot \frac{\zeta_0 \cdot (\zeta_0 - 1)^2}{2} - \left(1 + \frac{(\zeta_0 - 1)^2}{2} \cdot \left(1 + \frac{\zeta_0 - 1}{\zeta_0}\right)\right)}{\frac{1 + \varkappa}{2\varkappa} \cdot \zeta_0 \cdot (\zeta_0 - 1) + 1} .$$

Diese Gleichung habe ich graphisch für mehrere Werte von $\varkappa$ gelöst, indem ich den Schnittpunkt der Kurve, die die linke Seite als Funktion von ζ_0 darstellt, mit der entsprechenden für die rechte Seite ermittelte. Die gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle verzeichnet:

Tabelle I.

λ =	1						
$\varkappa$ =	− 0,75	− 0,50	− 0,25	0	+ 0,25	+ 0,50	+ 0,75
ζ_0 =	3,44	2,515	1,975	1,65	1,427	1,260	1,127
δ =	0,510	0,383	0,340	0,324	0,280	0,228	0,141

Besonders groß ist der Wert von δ für $\varkappa = -0{,}75$, und da die Richtigkeit der Rechnung wesentlich davon abhängt, ob δ klein ist, so stellte ich mir den Verlauf der Funktion $v = v_1$ nach Formel (11), die aus der auch der folgenden Berechnung zugrunde liegenden Formel (4) notwendig folgt, mit



——— — v nach Formel (11).
- - - - — v nach Formel (12).

Fig. 1.

dem nach (12) berechneten v in Form von Kurven zusammen (Fig. 1). Die richtige Kurve wird wahrscheinlich zuerst zwischen den beiden Kurven, also etwas höher, als die v_1-Kurve gehen, in der zweiten Hälfte dagegen etwas tiefer, und ziemlich an derselben Stelle endigen. Es weicht also auch $(\zeta - 1)$ als Funktion von ξ berechnet nach der Näherungsformel (4) nur um wenige Prozent von dem genauen Wert ab. Für die anderen in der Tabelle angeführten $\varkappa$ liegen die Verhältnisse noch günstiger.

5. Es ist nun nicht schwer, den Verlauf der Stromstärke-Leitfähigkeitskurve für kleine Stromstärken zu finden. In meiner früheren Arbeit[1]) habe ich unter der Voraussetzung der Gültigkeit von Formel (4) die Gesamtspannung ψ des Feldes berechnet zu:

$$\psi = R.J.\left(1 + \frac{C_A + C_K}{2} \cdot \frac{J}{J_M}\right).$$

Die Gleichung der reduzierten Strom-Leitfähigkeitskurve lautet demnach *für sehr schwache Ströme*:

1) l. c. p. 874—877.

$$(15) \quad \begin{cases} \dfrac{A}{A_0} = \dfrac{1}{1 + C \cdot \dfrac{J}{J_M}} \\ C = \dfrac{C_A + C_K}{2}, \end{cases}$$

wo die Werte C_A und C_K nach der Formel (42) auf p. 876 meiner zitierten Arbeit zu berechnen sind.

Führen wir die folgende Abkürzung ein:

$$(16) \quad \eta^2 = \frac{\alpha_1^2}{4 \cdot \alpha_2} = \frac{1}{2 \cdot \delta},$$

so ist:

$$(17) \quad \begin{cases} C_A = (1 + \varkappa) \cdot \zeta_0 \cdot (\zeta_0 - 1)^2 \cdot 2\,\eta \cdot e^{\eta^2} \cdot \left(\frac{1}{2}\sqrt{\eta} - \psi(\eta)\right) \\ \psi(\eta) = \int\limits_0^{\eta} e^{-\eta^2} \cdot d\,\eta\,. \end{cases}$$

C_K bekommen wir ganz ebenso, wenn wir für $\varkappa$ den Wert

$$\frac{u_K - u_A}{u_K + u_A} = - \frac{u_A - u_K}{u_A + u_K}$$

also denselben wie für C_A, nur mit umgekehrtem Vorzeichen, und die ihm entsprechenden ζ_0 und η in Formel (17) einsetzen.

Nehmen wir für ζ_0 und δ die Werte aus Tab. I, so finden wir:

Tabelle II.

$\varkappa =$	$-0,75$	$-0,50$	$-0,25$	0	$+0,25$	$+0,50$	$+0,75$
$\eta =$	0,990	1,226	1,213	1,244	1,337	1,499	1,884
$C_A =$	3,820	2,338	1,185	0,567	0,270	0,109	0,028

Und somit für den Faktor C in (15):

Tabelle III.

$\varkappa =$	0	$\pm 0,25$	$\pm 0,50$	$\pm 0,75$
$C =$	0,567	0,702	1,224	1,924

Nach der Thomsonschen Formel ist:

$$\frac{A}{A_0} = \sqrt{1 - \frac{J}{J_M}}\,.$$

Bringen wir sie für kleines J/J_M auf dieselbe Form wie (15), so haben wir zu setzen: $C = 0,5$; sie ergibt also unter allen Umständen ein zu kleines C.

Die Tab. III wird durch die eine Kurve der Fig. 2 graphisch wiedergegeben.

6. Der zweite Fall: $1 - J/J_M$ klein, ist in meiner früheren Arbeit schon allgemein für beliebige Werte von $\varkappa$ erledigt. Formel (63) auf p. 885 ergibt für $\lambda = 1$:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \sqrt{\frac{3}{2}(1 - \varkappa^2)} \cdot \sqrt{\frac{J}{J_M} \cdot \left(1 - \frac{J}{J_M}\right)} : \left(1 - 0,3 \, . \left(1 - \frac{J}{J_M}\right)\right),$$

oder wenn man nach Potenzen von $1 - J/J_M$ entwickelt und mit der ersten Potenz abbricht:

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\Lambda}{\Lambda_0} &= B \, . \sqrt{1 - \frac{J}{J_M}} \cdot \left(1 - 0,2 \, . \left(1 - \frac{J}{J_M}\right)\right), \\ B &= \sqrt{\frac{3}{2} \cdot (1 - \varkappa^2)} \, . \end{aligned} \right.$$

Tabelle IV.

$\varkappa =$	0	$\pm 0,25$	$\pm 0,5$	$\pm 0,75$
$B =$	1,225	1,185	1,060	0,810

Die Thomsonsche Formel hat einfach $B = 1$.

Die Tab. IV wird durch die zweite Kurve der Fig. 2 graphisch wiedergegeben.

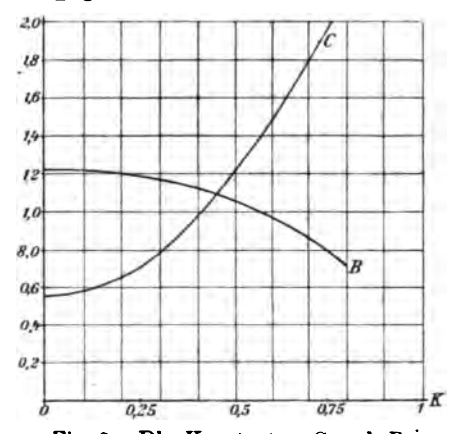


Fig. 2. Die Konstanten C und B.

7. Nach den Formeln (15) und (18) kann man mit Hilfe der berechneten Konstanten C und B die reduzierten Strom-Leitfähigkeitskurven für $\lambda = 1$ und für beliebige $\varkappa$ zeichnen. C gibt die Neigung der Kurve im Punkte $J/J_M = 0$, $\Lambda/\Lambda_0 = 1$ an, wo ihre Form eine kleine Strecke wenig von einer Geraden abweicht. Im Punkte $J/J_M = 1$, $\Lambda/\Lambda_0 = 0$ trifft sie die Abszissenachse senkrecht und ist ähnlich wie eine Parabel gekrümmt, wie (18) ergibt. Verbindet man die so gefundenen

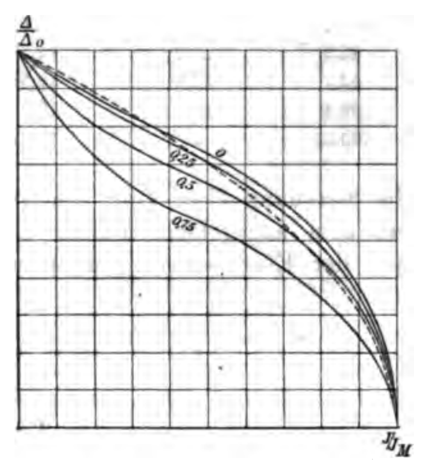


Fig. 3. Reduzierte Strom–Leitfähigkeitskurven für $\varkappa = 0$; 0,25; 0,5; 0,75. $\lambda = 1$.
- - - - Thomsonsche Parabel.

beiden Endstücke der Kurve durch einen möglichst glatten Linienzug, so muß er den ungefähren Verlauf der gesuchten Kurve darstellen.

Auf diese Weise sind die Kurven der Fig. 3 gewonnen für $\varkappa = 0$; 0,25; 0,5; 0,75. Man sieht, wie sie alle in charakteristischer Weise von der schraffiert eingetragenen „Thomsonschen Parabel“ abweichen.

Zum Schluß seien noch zwei Messungsreihen aus der im Eingang erwähnten Untersuchung des Hrn. J. Schröder hier gebracht. Die erste Reihe ist gewonnen, als der Äthyläther noch die größte beobachtete Leitfähigkeit hatte, also ganz im Anfang, die zweite dagegen stellt die, wie es scheint, stationäre Endkurve des elektrisch vollkommen gereinigten Äthyläthers dar.

Tabelle V.

Spannung V	Messungsreihe I		Messungsreihe II	
	$J \cdot 10^{10}$	$\Lambda \cdot 10^{13}$	$J \cdot 10^{10}$	$\Lambda \cdot 10^{13}$
0	0	(33,5)	0	(14,0)
200	18,8	28,2	6,1	9,15
400	32,3	24,2	8,5	6,37
600	41,2	20,6	10,6	5,30
800	46,9	17,6	11,7	4,39
1000	52,1	15,6	12,5	3,75
1440	58,4	12,2	13,4	2,79
∞	(65,3)	0	(14,1)	0

Hier ist die Spannung V in Volt, die Stromdichte J in 10^{-10}. Amp. pro qcm angegeben. Ferner ist zu bemerken, daß der Abstand der Elektroden 3 mm betrug, und daß gerechnet wurde:

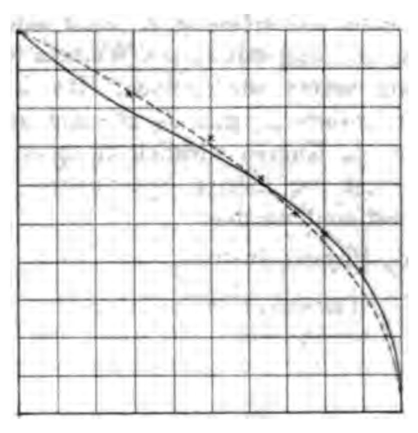
$$\Lambda = \frac{J}{V} \cdot 0{,}3.$$

Es stellt dann nämlich Λ_0 das Leitvermögen eines Würfels Äthyläthers von 1 cm Kantenlänge in der Einheit 1/Ohm bei unendlich kleiner Stromstärke dar. Die Grenzwerte Λ_0 und J_M der Tabelle sind geschätzt und deswegen in Klammern gestellt. Unter Annahme dieser von mir gewählten Grenzwerte bekommt man die in der folgenden Tabelle aufgeführten reduzierten Werte.

Tabelle VI.

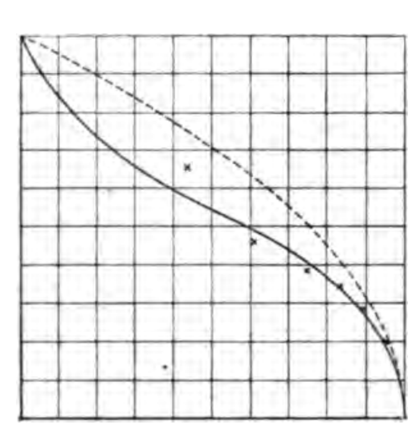
Spannung V	Messungsreihe I		Messungsreihe II	
	J/J_M	Λ/Λ_0	J/J_M	Λ/Λ_0
0	0	1	0	1
200	0,29	0,84	0,44	0,65
400	0,50	0,72	0,60	0,46
600	0,63	0,62	0,75	0,38
800	0,72	0,53	0,83	0,31
1000	0,80	0,47	0,89	0,28
1440	0,90	0,36	0,95	0,20
∞	1	0	1	0

Diese Werte sind durch die kleinen Kreuzchen in Figg. 4 ınd 5 dargestellt. Man sieht, daß sie systematische Ab-



——— $x = 0{,}35$.
- - - - Thomsonsche Parabel.

Fig. 4.



——— $x = 0{,}70$.
- - - - Thomsonsche Parabel.

Fig. 5.

eichungen von der Thomsonschen Parabel ergeben und, für .e höheren Spannungen wenigstens, sich recht gut Kurven ›n der Form der von mir berechneten anpassen. Für kleine

Spannungen allerdings liegen die beobachteten Werte stets zu hoch, aber das erklärt sich durch den in der Einleitung von mir erwähnten Fehler der Messungen. Eine andere Frage ist, ob gerade die von mir angenommenen Werte $\varkappa$ (0,35 und 0,70) die Messungen am besten wiedergeben. Das hängt sehr von der Wahl der Grenzwerte Δ_0 und J_M ab, und um die Größe $\varkappa$ aus den beobachteten Kurven wirklich zu gewinnen, müßten, vor allem im Gebiet der kleinen Spannungen, mehr und genauere Punkte bestimmt werden.

Greifswald, Physik. Institut.

(Eingegangen 3. Juni 1908).

10. *Über die Dispersion von Steinsalz und Sylvin für lange Wellen; von H. Rubens.*

Hr. F. Paschen hat in einer kürzlich erschienenen Abhandlung[1]) einige Versuchsreihen mitgeteilt, welche die Dispersion von Steinsalz und Sylvin im sichtbaren und ultraroten Spektrum bis $\lambda = 17\,\mu$ betreffen. Die Resultate dieser offenbar mit großer Genauigkeit angestellten Versuche hat Hr. Paschen in bekannter Weise durch eine 7-konstantige Ketteler-Helmholtzsche Dispersionsgleichung von der Form

$$\text{(I)} \qquad n^2 = a^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} - k\lambda^2 - h\lambda^4$$

oder

$$\text{(II)} \qquad n^2 = b^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} - \frac{M_3}{\lambda_3^2 - \lambda^2}$$

dargestellt, worin n den Brechungsexponenten, λ die Wellenlänge und die übrigen Buchstaben Konstanten bedeuten.

Beide Gleichungen liefern fast identische Werte und geben die Paschenschen Beobachtungen sowie diejenigen des Hrn. F. Martens[2]) im Ultraviolett sehr gut wieder; dagegen findet Hr. Paschen ziemlich große Unterschiede zwischen den Angaben dieser Formeln und den von mir in Gemeinschaft mit den Herren E. F. Nichols und A. Trowbridge beobachteten Dispersionen der beiden untersuchten Materialien in dem Gebiet großer Wellenlängen.[3])

Diese in dem Jahre 1897 veröffentlichten Untersuchungen waren in dem Wellenlängenbereich zwischen $10\,\mu$ und $18\,\mu$ nach einer der Langleyschen ähnlichen Methode ausgeführt worden, dagegen die Brechungsexponenten für die noch größeren Wellenlängen mit Hilfe der Reststrahlen von Quarz und Fluorit mit Benutzung der zuvor gemessenen Wellenlänge dieser Strahlen ermittelt worden. Die Genauigkeit dieser an spitzwinkeligen

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. **26.** p. 120. 1908.

2) F. Martens, Ann. d. Phys. **6.** p. 603. 1901.

3) H. Rubens u. E. F. Nichols, Wied. Ann. **60.** p. 45. 1897; H. Rubens u. A. Trowbridge, Wied. Ann. **60.** p. 733. 1897.

Steinsalz- und Sylvinprismen mit großer Sorgfalt angestellten Messungen haben Hr. Trowbridge und ich zu 0,3—0,7 Proz. der Wellenlänge angegeben. Das Vorhandensein so großer Unterschiede, wie sie Hr. Paschen zwischen unseren früheren Werten und den Angaben seiner Formel findet (bis zu 18 Einh. der 4ten Dezimale des Brechungsexponenten, während die größte Abweichung seiner eigenen Beobachtungen von der Formel im Gebiete langer Wellen nur 4 Einh. beträgt) erschien mir daher äußerst unwahrscheinlich. In der Tat konnte ich mich leicht davon überzeugen, daß die von Hrn. Paschen p. 133 seiner Abhandlung gegebene Tabelle, welche für eine Reihe von Wellenlängen die Differenz zwischen den von uns beobachteten Brechungsexponenten des Steinsalzes und den aus seiner Formel (I) interpolierten Werten angibt, durch mehrere Rechenfehler entstellt ist. Die Tabelle lautet nach Beseitigung dieser Rechenfehler und eines Druckfehlers folgendermaßen.

Tabelle I.

Wellenlänge λ	Brechungsexponent n nach Rubens und Trowbridge	Paschens Formel (I)	Differenz δ
0,589 μ	1,5441	1,54434	+0,00024
9,95	1,4951	1,49520	+0,00010
11,88	1,4805	1,48106	+0,00056
13,96	1,4627	1,46234	−0,00036
15,89	1,4410	1,44137	+0,00037
17,93	1,4148	1,41496	+0,00016
		Mittel	0,0003

Die größte Abweichung ist also nicht 18, sondern nur 5,6 Einh. der 4ten Dezimale.

Die Übereinstimmung wird noch besser, wenn man nicht die absoluten Werte der Brechungsindizes, sondern die Differenz der Brechungsexponenten für die Natriumlinie und für die Wellenlänge λ, die Dispersion $n_D - n_\lambda$ in beiden Fällen miteinander vergleicht. Diese Dispersion ist für die Praxis der Wellenlängenmessung allein wichtig. Hr. Paschen gibt für den Brechungsexponenten des Steinsalzes bei 18° für die Na-Linie $n_D = 1,54434$, während wir bei einer um einige Grade höheren Temperatur

1,5441 erhalten hatten.[1]) Um einen genaueren Vergleich mit Hrn. Paschens Dispersionsmessung zu ermöglichen, müßten deshalb unsere sämtlichen Werte des Brechungsexponenten um 2 Einh. der 4ten Dezimale erhöht werden; alsdann vermindert sich die mittlere Abweichung δ in Tab. I von 3 auf 2 Einh. der 4ten Dezimalstelle und verliert jeden einseitigen Charakter.

Die Anordnung der Tab. I ist insofern nicht zweckmäßig, als man aus derselben kein unmittelbares Urteil über die Genauigkeit der Wellenlängenmessung erhält. Ich habe deshalb in der folgenden Tab. II die früher von uns benutzte Darstellung gewählt, bei welcher die beobachteten und berechneten Wellenlängen nebeneinandergestellt sind, welche derselben Dispersion ($n_D - n_\lambda$) entsprechen.

Tabelle II.

Steinsalz.[2])

Dispersion $n_D - n_\lambda$	Wellenlänge λ beobachtet Rubens, Nichols u. Trowbridge	Wellenlänge λ nach Paschens Formel (I)	Prozentische Abweichung σ
0,0490	9,95 μ	9,93 μ	−0,20 Proz.
0,0636	11,88	11,92	+0,34
0,0814	13,96	13,90	−0,43
0,1031	15,89	15,91	+0,13
0,1293	17,93	17,92	−0,06
0,1706	20,57	20,55	−0,09
0,2038	22,30	22,30	0,00
		Mittel	0,18 Proz.

1) Werte anderer Beobachter sind: Stefan 1,54414, Langley 1,54434, Martens 1,54431 für $t = 18°$. Bei Steinsalz und Sylvin entsprechen im sichtbaren Spektrum 3° Temperaturerhöhung einer Verminderung des Brechungsindex von ungefähr einer Einheit der 4ten Dezimalen. Die Änderung des Brechungsexponenten mit der Temperatur im ultraroten Spektrum wird zurzeit im hiesigen Institut von Hrn. Liebreich untersucht.

2) Die entsprechende Tab. I in der Arbeit von Rubens und Trowbridge ist leider vollständig verdruckt. Sie enthält eine falsche Zahlenreihe. Die Berichtigung ist Wied. Ann. 61. p. 224. 1897 erfolgt. Es wird daselbst auch auf einen Druckfehler hingewiesen, welcher sich in Tab. II (Sylvin) befindet. In der fünften Zeile der zweiten Spalte ist 1,4102 statt 1,4162 zu lesen. Ferner ist in der vierten Zeile der ersten Spalte 40″ statt 20″ gedruckt worden.

Man erkennt, daß die Abweichungen, welche unsere früheren Wellenlängenmessungen gegenüber denjenigen des Hrn. Paschen aufweisen, nur wenige Hundertstel μ betragen und nur wenige Promille der Wellenlänge ausmachen. Diese Differenzen liegen vollkommen innerhalb der damals von uns angegebenen Fehlergrenzen.

Dasselbe gilt auch für unsere Dispersionsmessungen am Sylvin im Gebiete langer Wellen, wie die folgende Tabelle lehrt, welche der vorhergehenden vollkommen analog eingerichtet ist.

Tabelle III.
Sylvin.[1]

Dispersion $n_D - n_\lambda$	Wellenlänge λ beobachtet Rubens, Nichols u. Trowbridge	Wellenlänge λ nach Paschen Formel (I)	Prozentische Abweichung σ
0,0339	10,01 μ	10,07 μ	+0,60 Proz.
0,0538	14,14	14,24	+0,71
0,0798	18,10	18,15	+0,28
0,1022	20,60	20,60	0,00
0,1212	22,50	22,42	−0,36
		Mittel	0,39 Proz.

Daß es uns damals gelungen ist, mit Hilfe spitzwinkeliger Prismen von 10—12° brechendem Winkel die Dispersion im Ultrarot mit der aus den vorausgehenden Tabellen ersichtlichen Genauigkeit zu bestimmen, welche einem mittleren Fehler in der Winkelmessung von ca. 15″ entspricht, beweist wohl am besten, daß Hrn. Paschens Vermutung, die von uns ver-

1) Vgl. Tab. II unserer Arbeit (Rubens und Trowbridge). Der früher von Hrn. Snow und mir (Wied. Ann. **46.** p. 535. 1892) gemessene Brechungsexponent des Sylvins für $\lambda = 0{,}589\,\mu$ ist um 4 Einh. der 4ten Stelle kleiner, als er von den Herren F. Martens u. F. Paschen angegeben wird ($n_D = 1{,}4904$ für $t = 16°$). Der Unterschied ist zweifellos zu groß, als daß man ihn auf Temperaturdifferenzen allein zurückführen könnte. Ob die Verschiedenheit des Materials hier eine Rolle spielt (Sylvin kann nach Hrn. Boeke, Berliner Ber. 1903. p. 439 u. a. 0,25 Proz. Brom enthalten), oder ob es sich um einen Beobachtungsfehler handelt, läßt sich leider nicht mehr feststellen, da das Prisma nicht mehr vorhanden ist. Den in Gemeinschaft mit Hrn. Trowbridge ausgeführten Messungen ist die Annahme $n_D = 1{,}4900$ zugrunde gelegt. Dagegen sind die Brechungsindizes für die Reststrahlen von dieser Annahme frei, da hier die Absolutwerte der Minimalablenkungen ermittelt worden sind.

wendeten Prismen hätten ungenügend plane Flächen gehabt, nicht zutrifft.

Jedenfalls dürfen wir Hrn. Paschens Dispersionsmessungen als eine erfreuliche Bestätigung unserer älteren Versuche ansehen, welche zwar die von Hrn. Paschen erzielte Genauigkeit nicht ganz erreichen, dafür aber viel weiter in das Gebiet der langen Wellen vordringen. Für die experimentelle Strahlungslehre ist es von großer Wichtigkeit, daß jetzt zwei voneinander völlig unabhängige Versuchsreihen über die Dispersion von Steinsalz und Sylvin im Gebiet langer Wellen vorliegen, welche in der Wellenlängenskale bis auf einige Hundertstel μ übereinstimmen.[1])

Ich muß schließlich noch auf eine Bemerkung des Hrn. Paschen etwas näher eingehen, welche meines Erachtens geeignet ist, zu Mißverständnissen Veranlassung zu geben. Hr. Paschen diskutiert die Frage, ob man bei der Bestimmung der Konstanten λ_3 der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel (II) die Wellenlänge des Maximums der für die betreffende Substanz beobachteten Reststrahlen verwenden soll, oder ob es richtiger ist, die für das Gebiet metallischer Absorption im Ultrarot charakteristische Wellenlänge aus der Dispersion selbst zu berechnen. Er entscheidet sich für den letzteren Weg, worin ich der Hauptsache nach mit ihm übereinstimme. Dagegen muß ich die erste Eventualität seiner Begründung, nämlich: „daß die Rubensschen Reststrahlenwellenlängen entweder zu fehlerhaft sind, als daß ihre Werte in die Dispersionsgleichung übernommen werden können“ . . ., als irreführend zurückweisen. Die Wellenlängen der von mir untersuchten Reststrahlen, d. h. die Wellenlänge des Maximums derjenigen Strahlung, welche nach mehrfacher Reflexion an Flächen aus der untersuchten Substanz von der verwendeten Strahlungsquelle übrig bleibt, ist in den meisten Fällen bis auf 1 Proz. gemessen und jedenfalls erheblich genauer ermittelt worden, als die Größe λ_3 der Gleichung (II) aus den Dispersionsmessungen bestimmt werden kann. Diese Wellenlänge des Maximums

1) Im Gebiete der langen Wellen ist die Kenntnis der Dispersion von Steinsalz und Sylvin besonders wichtig, da man sich hier nicht des Fluorits bedienen kann, welchem Material im kurzwelligen Spektrum der größeren Dispersion wegen der Vorzug zu geben ist.

der Reststrahlen entspricht aber im allgemeinen nicht dem Schwerpunkt des Gebietes metallischer Reflexion, welcher durch die Konstante λ_3 der Dispersionsgleichung (II) charakterisiert wird sondern liegt meist bei kleineren Wellenlängen, worauf ich schon früher hingewiesen habe.[1]) Der Grund hierfür ist, falls nicht das Vorhandensein noch weiter im Ultrarot gelegener Absorptionsgebiete in Frage kommt, hauptsächlich in der Tatsache zu suchen, daß die Energiekurve der zur Erzeugung der Reststrahlen dienenden Wärmequelle nach Seite der langen Wellen hin rasch abfällt, so daß auch bei gleichmäßigem Reflexionsvermögen der Flächen der kurzwellige Teil der Reststrahlung wegen der höheren Emission durch die Strahlungsquelle stark bevorzugt wird.[2]) Wie sehr dieser Faktor die Wellenlänge beeinflußt, habe ich an dem Beispiel des Fluorits gezeigt[3]), welcher bei 31,6 μ ein um ca. 15 Proz. höheres Reflexionsvermögen besitzt als bei 24 μ; dennoch erscheint auch bei sechs Reflexionen das Hauptmaximum der Reststrahlen noch bei 24 μ, d. h. nahe an der Grenze des Gebietes metallischer Reflexion nach Seite der kurzen Wellen.[4]) Man

---

1) H. Rubens u. E. F. Nichols, l. c. p. 454.

2) Die selektiven Eigenschaften des Schwärzungsmittels der Thermosäule spielte bei den Wellenlängenmessungen in diesen Spektralgebieten keine sehr wesentliche Rolle, wie ich sowohl durch Emissions- wie durch Absorptionsversuche festgestellt habe. Vgl. hierzu auch H. Rubens u. E. F. Nichols, l. c. p. 438.

3) H. Rubens, Wied. Ann. **69.** p. 576. 1899.

4) Auch jenseits 31,6 μ sind, wie aus meinen Beobachtungen hervorgeht, noch sehr hohe Werte des Reflexionsvermögens beim Flußspat vorhanden. Es ist daher wohl möglich, daß der Schwerpunkt des die Dispersion beeinflussenden Absorptionsgebietes bei noch längeren Wellen als 31,6 μ liegt, wie Hr. Paschen aus seinen Dispersionsmessungen schließt. Dagegen ist der Wert von λ_3, welchen Hr. Paschen in Formel (II) zur Wiedergabe seiner Beobachtungen am Sylvin verwendet ($\lambda_3 = 57,4\ \mu$), zweifellos zu klein, da bei Sylvin das Gebiet starker Reflexion erst ungefähr bei dieser Wellenlänge beginnt. In der Tat läßt sich die Dispersion des Sylvins ebensogut darstellen, wenn man $\lambda_3 = 61,1\ \mu$ wählt, wie aus der zitierten Arbeit des Hrn. Martens hervorgeht, welcher auf Grund seiner eigenen Dispersionsmessungen im Ultraviolett und sichtbaren Spektrum sowie der unserigen im Ultrarot die Konstanten der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel berechnet hat. Diese von Hrn. Martens gegebene Gleichung stellt die Paschenschen Beobachtungen im Ultrarot nahezu ebenso vollkommen dar, wie die von Hrn. Paschen verwendete.

wird daher meines Erachtens nur in solchen Fällen, in welchen sämtliche Gebiete metallischer Reflexion bekannt sind und die Begrenzung dieser Gebiete nach beiden Seiten hin mit Sicherheit festgestellt ist, was bisher wohl nur bei Quarz zutrifft, eine bessere Darstellung des Dispersionsverlaufes erhalten, wenn man die Wellenlängen der direkt beobachteten Gebiete metallischer Reflexion in die Dispersionsgleichung einführt. In allen anderen Fällen wird man besser daran tun, den Wert der Konstanten λ_3 der Gleichung (II) aus dem Dispersionsverlauf selbst zu entnehmen. Hierdurch wird aber selbstverständlich die Richtigkeit der Wellenlängenmessung der unter gegebenen Bedingungen beobachteten Reststrahlen nicht in Frage gestellt. Im Gegenteil liefern die Dispersionsmessungen des Hrn. Paschen einen neuen Beleg für die Genauigkeit, mit welcher die Reststrahlenwellenlängen ermittelt worden sind, wie dies aus den beiden letzten Zeilen der Tabb. II und III zu ersehen ist.

(Eingegangen 26. Mai 1908.)

11. *Über die Messung der Dämpfung in elektrischen Schwingungskreisen;* *von K. E. F. Schmidt.*

Die Methode zur Messung der Dämpfung schneller elektrischer Schwingungen hat durch Verbesserung und Verfeinerung der Meßinstrumente (Barretter, Thermoelemente) in letzter Zeit außerordentliche Fortschritte gemacht, so daß es möglich war, die für exakte Dämpfungsmessungen wichtigen Gesichtspunkte experimentell schärfer zu beleuchten und die Regeln festzustellen, welche zur Erzielung richtiger Werte zu befolgen sind.

Ich habe hierüber im Januarheft 1908 der Physikalischen Zeitschrift p. 13—18 Näheres mitgeteilt und dort als Resultat diesbezüglicher Messungen angegeben p. 17 und 18: Zur Erhaltung richtiger Dämpfungswerte ist es durchaus notwendig, die Koppelung der Meßkreise so lose wie möglich zu machen, so daß bei noch kleiner werdender Koppelung die Werte sich nicht mehr merklich ändern.

„Über diese Fehlerquelle hat auch Max Wien auf der Dresdener Versammlung berichtet.[1]) Wien gibt als Grenze der zulässigen Koppelung, daß der Koeffizient der Koppelung gegen $\varDelta_1 \varDelta_2 / \pi^2$ klein sein muß. Ich glaube, daß für doppelt gekoppelte Systeme, wie sie hier zur Anwendung kommen, *das experimentelle Auffinden des richtigen Koppelungsgrades die größte Sicherheit bietet* und auch schneller auszuführen ist als die Bestimmung des zulässigen Koeffizienten, zumal die Beobachtungen darauf hinführen, daß bei gleicher Koppelung verschiedene Barretter verschiedene Dämpfung ergeben.

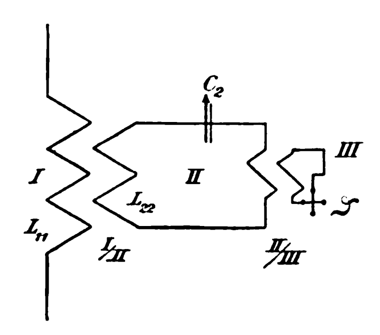
Die Untersuchungen darüber sind noch nicht abgeschlossen. Soweit ich bis jetzt ermitteln konnte, ergeben Barretter mit kleinerem Widerstand größere $\varDelta$-Werte als

1) M. Wien, Physik. Zeitschr. 8. p. 764. 1907.

solche mit größerem Widerstand. *Es wird bei derartigen Messungen immer darauf ankommen, daß Meßkreis III dem Kreise II nicht zu viel Energie entzieht.*"

Inzwischen habe ich durch weitere Verbesserungen die Exaktheit der Messungen noch erheblich steigern können. Die durch äußere Temperatureinflüsse hervorgerufenen sehr störenden 0-Punktschwankungen in dem hochempfindlichen Barretter konnten völlig dadurch beseitigt werden, daß der Barretter in ein vierfach eingeschachteltes Kistensystem, bei welchem zwischen je zwei Kisten ein Luftraum von ca. 10 cm Dicke war, gesetzt wurde. Die äußere der vier Kisten hat $1 \times 1 \times 1{,}25\ m^3$ Größe und steht in einem gut ventilierten Holzpavillon im Freien[1]), gegen die Sonnenstrahlung völlig geschützt.

Nachdem auch die Koppelungsanordnung auf Grund der erwähnten Versuche wesentlich verbessert war, konnten jetzt exakte Messungen über den Zusammenhang zwischen dem Koppelungsgrade und dem zu bestimmenden Dämpfungswerte durchgeführt werden, worüber einer meiner Schüler, Herr G. Heinecke, demnächst ausführlich berichten wird.



Schaltungsschema für Dämpfungsmessungen.
I zu untersuchender Schwingungskreis; II Kreis mit variabler Kapazität C_2; III Kreis mit Thermoindikator ϑ.

Ich will hier nur hervorheben, daß sich bei diesen Untersuchungen gezeigt hat, daß die Koppelungsänderung zwischen I und II (I/II), vgl. die Figur, qualitativ anders wirkt als die

1) Die Anordnung dient zur Messung der Empfangswirkungen bei einem System für drahtlose Telegraphie und ist 8 km vom Sender entfernt.

zwischen II und III (II/III). Orientierende Messungen, die mein Assistent Hr. Ullrich auf meine Veranlassung vornahm, haben ergeben, daß der Integraleffekt im Thermoindikator ein Maximum bei einer mittleren Koppelung I/II aufweist, und daß für diese Koppelung ein Dämpfungswert gefunden wird, der nicht mehr erheblich abnimmt, wenn die Koppelung I/II loser gemacht wird. Dagegen nimmt der Integraleffekt des Indikators ständig ab, wenn die Koppelung II/III loser gemacht wird; gleichzeitig wird auch der Dämpfungswert erst schnell, dann sehr langsam kleiner.

Physikalisch hat das jedenfalls seinen Grund darin, daß in II Eigenschwingungen von gleicher oder nahezu gleicher Frequenz wie in I, dagegen in III nur erzwungene Schwingungen auftreten.

Im Märzheft dieser Annalen hat Hr. Max Wien seine Untersuchungen über die gleiche Frage veröffentlicht und kommt p. 644 zu genau dem gleichen Resultat, das ich im Januarheft der Physik. Zeitschrift p. 17 niedergelegt habe.

Merkwürdigerweise ist meine Arbeit, die drei Monate früher das gleiche Resultat brachte, nicht erwähnt, was mir bei der Ausführlichkeit der Wienschen Arbeit aufgefallen ist.

Halle a/S., Mai 1908.

(Eingegangen 14. Mai 1908.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1908. № 9.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 26.

1. *Die Schaumstruktur des Schwefels und deren Einfluß auf Doppelbrechung, Dichroismus, elektrische Eigenschaften und Kristallbildung;* von *G. Quincke.*

(Hierzu Taf. II—V.)

§ 187. *Allotrope Modifikationen des Schwefels. Geschichtliches.* E. Mitscherlich[1]) unterscheidet drei allotrope Modifikationen $\alpha\beta\gamma$-Schwefel. α-Schwefel kristallisiert aus Lösungen in Schwefelkohlenstoff in hellgelben rhombischen Oktaedern, β-Schwefel aus langsam erkaltetem geschmolzenen Schwefel in braunen Prismen. γ-Schwefel ist amorph, weich oder plastisch, später fest, ist in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich und wird durch schnelle Abkühlung des längere Zeit über 300° erhitzten geschmolzenen Schwefels erhalten. Nach Mitscherlich werden beim Übergange von prismatischem in oktaedrischen Schwefel 2,27 Kalorien frei. Bei Überführung des unlöslichen Schwefels in rhombischen findet keine Wärmeentwicklung oder Wärmeabsorption statt. $\alpha\beta\gamma$-Schwefel haben nach Marchand und Scheerer[2]) verschiedenes spezifisches Gewicht, α- und β-Schwefel nach Brodie[3]) und Gernez[4]) verschiedenen Schmelzpunkt. Spring[5]) fand Schwefel, der aus Eisenchlorürlösung mit einem Strom Schwefelwasserstoff erhalten war, in Schwefelkohlenstoff zum Teil löslich, zum Teil unlöslich. Das spezifische Gewicht des ersteren betrug 2,005 bei 10°, des letzteren 1,785 bei 18°.

Der geschmolzene Schwefel zeigt beim Abkühlen ein Minimum der Abkühlungsgeschwindigkeit bei 260° nach

1) E. Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie I. p. 52. 1844; Pogg. Ann. 88. p. 331. 1853.

2) R. F. Marchand und Th. Scheerer, Erdmanns Journ. 24. p. 156. 1841.

3) B. Brodie, Proc. Roy. Soc. 7. p. 24. 1856.

4) D. Gernez, Compt. rend. 83. p. 217. 1876.

5) W. Spring, Bull. d. Brux. 1907. p. 696.

Frankenheim[6]) und bei 155 und 145° nach Ch. St Claire-Deville[7]), ein Maximum der Abkühlungsgeschwindigkeit bei 170° nach Berthelot.[8]) Beim Erwärmen zeigt der Schwefel in der Nähe von 168° eine plötzliche Temperaturabnahme nach Schaum.[9])

Fr. Hoffmann und R. Rothe[10]) fanden beim Erwärmen Haltepunkte bei 96, 115 und 160,6°; beim Abkühlen bei 115° und 159,5°, Zickendraht[11]) beim Erwärmen Haltepunkte bei 145 bis 166° und 326 bis 329°.

Nach Berthelot[8]) enthält geschmolzener Schwefel, welcher schnell abgekühlt worden ist, um so mehr in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel, je höher die Temperatur des geschmolzenen Schwefels war. Nach Schmelztemperaturen von 163, 170 und 230° enthielt der schnell erstarrte Schwefel eine sehr kleine Menge, 25 und 30 Proz. unlöslichen Schwefel. Die Schwefelkohlenstofflösung ließ nach dem Verdampfen ein wenig unlöslich gewordenen Schwefel zurück.

G. Magnus[12]) fand 1854 eine weiche Schwefelart, welche in Schwefelkohlenstoff löslich ist, während des Abdampfens aber unlöslich wird. Berthelot hat einen amorphen löslichen Schwefel beschrieben, welcher aus unlöslichem schlauchartigen Schwefel bei Berührung mit Schwefelwasserstoff entsteht, weißlich flockig ist und unter Absorption von 2,6 Kalorien in oktaedrischen Schwefel übergeht. Schwefel bei Temperaturen unter 130° geschmolzen und langsam im Sonnenlicht erstarrt, war nach der Kristallisation mit einer Haut von unlöslichem Schwefel bedeckt.

β- und γ-Schwefel gehen bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in gelben oktaedrischen α-Schwefel über.

Der Schwefel ist nach dem Schmelzen bei steigender Temperatur zuerst hellgelb und dünnflüssig, dann dunkelbraun

---

6) M. L. Frankenhein, Erdmanns Journ. 16. p. 8. 1839.

7) Ch. St. Claire-Deville, Compt. rend. 34. p. 563. 1852.

8) M. Berthelot, Ann. d. chim. (3) 49. p. 479—481. 1857.

9) K. Schaum, Sitzungsber. d. Ges. zur Beförd. d. ges. Naturw. Marburg 1899. p. 38.

10) Fr. Hoffmann und R. Rothe, Zeitschr. f. physik. Chem. 55. p. 116. 1906.

11) H. Zickendraht, Ann. d. Phys. 21. p. 149. 1906.

12) G. Magnus, Pogg. Ann. 92. p. 311. 1854.

und zähflüssig und später wieder dünnflüssig. Nach E. Mitscherlich fängt er bei 160° an dickflüssig zu werden und sich dunkler zu färben. Bei 200° ist er zähflüssig, braun und zieht Fäden. Frankenheim[13]) sah an Schwefel, welcher auf Glas unter dem Mikroskop erstarrte, die Erstarrung (von überschmolzenem β-Schwefel) aufhören an der Grenzlinie mit einem anders gefärbten Teile (überschmolzenem α-Schwefel), der länger flüssig blieb. Fing die Erstarrung zufällig in dem anderen Teile an, so ging sie in den ersten Teil über und der ganze Schwefeltropfen erstarrte gleichzeitig. Frankenheim fand in stark erhitztem Schwefel immer einige dunkelbraune, unter dem Mikroskop schwarz erscheinende Körner, die mitten in dem übrigen Schwefel starr blieben. In beiden Fällen liegen nach Frankenheim verschiedene isomere (allotrope) Modifikationen des Schwefels nebeneinander. Im ersten Falle α- und β-Schwefel. Im zweiten Falle tritt eine dritte, feuerfestere Schwefelart auf, welche sich erst in höherer Temperatur bildet, dann aber auch in einer niedrigeren Temperatur nicht zerstört wird und durch ihre Vermengung mit dem flüssig gebliebenen Schwefel die für einen bestimmten Temperaturabschnitt auftretende Klebrigkeit verursacht.

Nach Ch. Sainte Claire-Deville[14]) hat geschmolzener Schwefel bei 200 bis 220° die größte Viskosität. Nach Pisati[15]) hat geschmolzener oktaedrischer Schwefel bei 157° ein Minimum, bei 195° ein Maximum der Viskosität, bei 160 bis 170° ein Minimum der Zunahme des spezifischen Volumens; bei 156° ein Minimum, bei 170,6° ein Maximum der kapillaren Steighöhe in Glas. Diese Angaben von Pisati beziehen sich auf „jungfräulichen Schwefel", natürliche klare oktaedrische Kristalle aus Sizilien. Wurde dieser jungfräuliche Schwefel durch zweistündiges Erhitzen auf 300° in „modifizierten Schwefel" verwandelt, so lagen die Maxima der Viskosität und kapillaren Steighöhe bei anderen Temperaturen. Für den modifizierten Schwefel war das Minimum der Zunahme des spezifischen Volumens bei 164°, das Maximum der Viskosität war kleiner

13) M. L. Frankenheim, Pogg. Ann. **39**. p. 379. 1836.
14) Ch. Sainte Claire-Deville, Ann. d. chim. (3) **47**. p. 95. 1856.
15) G. Pisati, Cimento (3) **2**. p. 154. 1877; Berl. Ber. 1877. p. 266.

und das Maximum der kapillaren Steighöhe größer, als bei jungfräulichem Schwefel. Ersteres lag jetzt bei 200°, letzteres bei 175,6°. Vielleicht ist dieser modifizierte Schwefel von Pisati alkalihaltig gewesen (vgl. unten § 192).

Nach Gernez[16]) entstehen aus langsam abgekühltem überschmolzenen flüssigen Schwefel durch Berührung mit einem kalten Körper oder durch Reibung von zwei festen Körpern im Innern der Flüssigkeit oder durch Berührung mit prismatischen Kristallen bei Temperaturen zwischen 60 und 117° (dem Schmelzpunkt) schnell prismatische Kristalle. Bei Berührung mit oktaedrischem Schwefel entstehen in derselben Flüssigkeit für denselben Temperaturabschnitt oktaedrische Kristalle, aber langsamer, weil bei dem Ausscheiden dieser Kristalle mehr Wärme frei wird, als bei der Bildung der prismatischen Kristalle. Bei Berührung mit oktaedrischen Kristallen werden die prismatischen Kristalle trübe, indem sich die Prismen in oktaedrische Kristalle verwandeln. Diese Trübung oder Umwandlung der Prismen in Oktaeder pflanzt sich von der Impfstelle mit konstanter Geschwindigkeit fort, bei 44 bis 55° am schnellsten. Bei höherer und niederer Temperatur als 55°, schritt die Umwandlung allmählich langsamer fort. Bei — 23° und 94,6° mit gleicher Geschwindigkeit.

Kristalle von oktaedrischem Schwefel wurden bei Temperaturen höher als etwa 97,6° durch Berührung mit prismatischen Kristallen in prismatische Elemente umgewandelt. Die Umwandlungstemperatur wechselte ebenfalls mit dem Vorleben der oktaedrischen Kristalle. Die Geschwindigkeit der Umwandlung hing von der Temperatur ab, bei der sich die prismatischen Kristalle gebildet hatten, ferner von der Abkühlungsgeschwindigkeit und der Endtemperatur der gebildeten prismatischen Kristalle. Die Geschwindigkeit der Umwandlung wechselte aber auch mit den Operationen, welchen der geschmolzene Schwefel vor der Bildung der Kristalle unterworfen war; der Temperatur, bis zu der er erhitzt, und der Geschwindigkeit, mit der er abgekühlt war.

---

16) D. Gernez, Compt. rend. 83. p. 217. 1876; Journ. d. phys. (1) 5. p. 212. 1876; Ann. d. chim. (6) 7. p. 241. 1886.

Nach Foussereau[17]) und Duter[18]) leitet geschmolzener Schwefel den elektrischen Strom. Nach Foussereau nimmt der elektrische Widerstand von 114 bis 150° ab im Verhältnis von 9:1 und beim Erhitzen über 160° wieder zu. Wieder abgekühlt hat Schwefel unter 155° einen viel größeren Widerstand, als vorher. Der Unterschied ist um so größer, je höher der Schwefel erhitzt und je schneller er abgekühlt wird. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß das Leitungsvermögen des geschmolzenen Schwefels von einem Gehalt an Fremdstoffen herrührte, etwa von Schwefelsäure, welche in dem Schwefel aufgelöst war.

Schon Gernez und Duhem[19]) nahmen an, daß der flüssige Schwefel ein Gemisch von zwei verschiedenen Schwefelarten ist. Bei Berührung mit einer Spur festen Schwefels wird die überkaltete Flüssigkeit fest und besteht wie vorher aus zweierlei festen Schwefelarten, von denen S in Schwefelkohlenstoff löslich, die andere S_1 unlöslich ist. Je nach der Modifikation, durch welche der flüssige Schwefel zur Erstarrung gebracht war, ist S rhombisch (oktaedrisch) oder monoklin (prismatisch). Die Umwandlung des Schwefels S in S_1 ist von einer bedeutenden Wärmeentwickelung begleitet. Der Umwandlungspunkt liegt um so niedriger, je mehr unlöslicher Schwefel in dem Gemisch vorhanden ist.

Wenn man eben aus Schmelzfluß entstandenen rhombischen Schwefel in Schwefelkohlenstoff löst, so bleibt nach Brauns[20]) eine dünne Haut von amorphem einfach brechendem Schwefel mit den Umrissen des verschwundenen zurück, ein Verhalten, das die Präparate des rhombischen Schwefels mit denen der anderen Modifikationen teilen, und das diese auch dann zeigen, wenn der geschmolzene Schwefel nicht höher als auf 125° erhitzt war, ein Beweis, daß schon bei dieser niederen Temperatur die Bildung der zähen Modifikation beginnt. Selbstverständlich wurde der Schmelzpunkt durch diese Beimengung heruntergedrückt.

In diesem anfänglich immer einfach brechenden Häutchen

---

17) G. Foussereau, Compt. rend. 97. p. 996. 1883.

18) E. Duter, Compt. rend. 106. p. 836. 1888.

19) P. Duhem, Zeitschr. f. physik. Chem. 23. p. 238. 1897.

20) R. Brauns, N. Jahrb. f. Mineral. 13. p. 65, 82. Taf. III—IX. 1900.

entsteht, nachdem er in Canadabalsam eingelegt ist, manchmal sekundäre Doppelbrechung, besonders um die beim Schmelzen entstandenen Bläschen. Im polarisierten Licht erscheint das Häutchen ringsherum aufgehellt und durchschnitten von einem schwarzen Kreuz, dessen Arme mit den Schwingungsrichtungen der Nicols zusammenfallen. Zweifellos sei die Doppelbrechung eine Folge innerer Spannung.

Blasen in dem Häutchen von amorphem Schwefel verhalten sich also wie Luftblasen in schrumpfender Leimgallerte.[21]) Amorpher Schwefel ist meines Erachtens eine Gallerte.

Brauns hat 1900 die Kristallisation des Schwefels aus seinem Schmelzfluß untersucht und in schönen Photographien abgebildet. Er unterscheidet acht kristallisierte Schwefelmodifikationen:

1. Rhombischer oktaedrischer Schwefel.
2. Monokliner prismatischer Schwefel, von Mitscherlich entdeckt.
3. Kryptoradialfasriger, konzentrisch schaliger (monokliner?) Schwefel, gleich der „dritten“ Modifikation Muthmanns.
4. Radialfasriger, monokliner Schwefel = soufre nacré Gernez.
5. Radialfasriger rhombischer Schwefel.
6. Trichitischer Schwefel.
7. Monokliner Schwefel, sechsseitige Täfelchen, von Muthmann entdeckt.
8. Hexagonal rhomboedrischer Schwefel, von Engel entdeckt.

Bei gekreuzten Nicolschen Prismen mit vertikaler und horizontaler Polarisationsebene zeigten Sphärokristalle des konzentrisch schaligen Schwefels Nr. 3 und des radialfasrigen Schwefels Nr. 5 ein aufrechtes dunkles Kreuz, des radialfasrigen monoklinen Schwefels Nr. 4 ein liegendes dunkles Kreuz. Hierzu kommen noch der dünnflüssige und der zähflüssige mit dem amorphen Schwefel, und zwei oder drei durch ihre Dampfdichte unterschiedene Arten des Schwefeldampfes S_8 S_6 S_2,

21) G. Quincke, Ann. d. Phys. 14. p. 877. Fig. 201. 1904.

so daß nach Brauns der Schwefel etwa 12 durch ihren Energieinhalt verschiedene Zustände annehmen kann.

Meines Erachtens darf man den Schwefel mit optischer Doppelbrechung ohne ebene Begrenzungsflächen, wie den trichitischen Schwefel und einige der radialfasrigen Modifikationen, nicht als kristallisierten Schwefel auffassen (vgl. unten §§ 195 bis 201).

Malus[22]) hat die Untersuchungen von Gernez über die Kristallisationsgeschwindigkeit des Schwefels fortgesetzt. Eine konzentrierte Lösung von Schwefelblumen in Schwefelkohlenstoff von 40° wurde warm filtriert, in einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee unter Umrühren abgekühlt, das niedergeschlagene feine Schwefelpulver einige Monate zwischen Fließpapier gepreßt, 48 Stunden in einem Dampfbad auf 70 bis 80° erwärmt. Dieser Schwefel, welcher ganz frei von Schwefelkohlenstoff gewesen sein soll (?), wurde zerrieben, durch feine Leinwand gesiebt und in unten geschlossene Glasröhren von 2 mm Durchmesser und 0,2 mm Wanddicke gebracht, welche mit einem Papierhütchen bedeckt und im Dunklen aufgehoben wurden. Dieses Pulver von oktaedrischem Schwefel wurde in den Glasröhren geschmolzen und 15 Minuten oder 3 bis 12 Stunden in einem „Schmelzbad", dem Dampf von kochendem Quecksilber erhitzt. Hierdurch erhielt Malus zwei verschiedene Schwefelarten S_1 und S_2, welche bei 357° eine schwarze Flüssigkeit bildeten. In einem „Härtungsbad" von 15° verwandelt sich S_1 in weichen, S_2 in harten Schwefel. Der weiche Schwefel ging in einigen Tagen in harten Schwefel über.

Der *Schwefel* S_1 aus dem Schmelzbad von 357° in ein „Überschmelzungsbad" von 100° getaucht, entfärbte sich in wenigen Sekunden unter Volumenabnahme von $^1/_{14}$ des Volumens zu einer rötlichen, später zu einer honiggelben, sehr klebrigen Flüssigkeit, in welcher sich zahlreiche Gasbläschen entwickelten. Die Flüssigkeitskuppe bildete eine langgestreckte Röhre, welche langsam in Blasen zerfiel. Die Gasblasen konnten durch leichte Stöße oder mit einem Glasstäbchen entfernt werden. Wurde 5 Minuten nach dem Eintauchen die Oberfläche mit

22) Ch. Malus, Ann. d. chim. (7) **24.** p. 491. 1901.

prismatischem Schwefel geimpft und dadurch die Kristallbildung eingeleitet, so rückte die Grenze zwischen erstarrtem und noch flüssigem Schwefel in einer Flüssigkeitssäule ohne Gasblasen mit zunehmender Geschwindigkeit vor. Die Erstarrungsdauer für Strecken von 1 cm betrug für das erste Zentimeter 120 Sek. und nahm allmählich ab bis 60 Sek. und weniger. Klebriger Schwefel S_1 von 100°, in ein Härtebad von 15° getaucht, gab Luftblasen mit feinen Nadeln von hartem Schwefel an der Oberfläche oder milchigen Schwefel.

Der *Schwefel* S_2, in ein Überschmelzungsbad von 100° gebracht, entfärbte sich ohne Gasentwickelung in einigen Sekunden zu einer fast farblosen, wenig klebrigen Flüssigkeit mit beinahe ebener Flüssigkeitskuppe. Mit Kristallsplittern von oktaedrischem, prismatischem oder Perlmutterschwefel bei 100° geimpft, hatte er konstante Erstarrungsdauer für Strecken von 1 cm, nämlich

5,25 Sek. für prismatischen Schwefel,
10,50 „ für oktaedrischen Schwefel,
40 „ für Perlmutterschwefel.

Beim Eintauchen in das Überschmelzungsbad entwickelten sich gar keine oder wenig Luftblasen, die in der wenig klebrigen Flüssigkeit emporstiegen. Der obere Teil der Flüssigkeit blieb gewöhnlich stärker gefärbt und zeigte dementsprechend größere Erstarrungsdauer. Die Kristallisationsgeschwindigkeit nahm mit abnehmender Temperatur t des Überschmelzungsbades bei Impfung mit prismatischen Kristallen zu. Es betrug für

t =	100	95	92,3	81,5	70°
die Erstarrungsdauer von 1 cm	5,25	2,66	1,80	0,8	0,7 Sek.

Prismatischer Schwefel wurde erhalten am unteren Ende eines Glasfadens durch Eintauchen in oktaedrischen Schwefel, der bei 125° geschmolzen war. Perlmutterschwefel kristallisierte in seidenglänzenden Nadeln, wenn man die Außenseite der Glasröhre mit überschmolzenem Schwefel von 100° mit einer kalten Pinzette berührte. Der Perlmutterschwefel schmolz bei 106,6°. Durch Impfen mit prismatischem Schwefel verwandelte sich der Perlmutterschwefel von 100° unter Ausdehnung in prismatischen Schwefel mit einer Umwandlungsgeschwindigkeit von 1 cm in 60 Sek.

Der Schwefel S_1 verwandelte sich allmählich in S_2 durch

Schmelzbäder von	18 Stunden	bei	300°
„ „	3 „	„	357°
„ „	¼ „	„	440°.

Längeres Erhitzen auf Temperaturen über 300° gab Schwefel S_2, sehr langes Erhitzen auf 100° gab Schwefel S_2', der dieselben eben beschriebenen Eigenschaften wie Schwefel S_2 hatte. Beim Aufwärmen auf 185° oder höher wurde S_2' wieder klebrig, S_2 nicht.

Leitete man 10 bis 25 Min. einen Strom von Kohlensäureblasen durch Schwefel in einem Schmelzbad von 357°, so wurde er, statt in 3 Stunden, schon in 10 bis 25 Min. in S_2 verwandelt. Dasselbe geschah in 5 Min., wenn in das Schwefelpulver vor dem Schmelzen oder in den geschmolzenen Schwefel ein Glasstab eingeschoben war. Der Schwefel verwandelte sich bei 357° niemals in S_2, wenn er mit Gas von schwefliger Säure gesättigt war. Schwefel S_1 in einem Schmelzbad hoher Temperatur geht bei Gegenwart von schwefliger Säure niemals in S_2 über. Schwefel S_1 enthält SO_2 aufgelöst oder chemisch gebunden. Sobald SO_2 fehlt, ist S_1 in S_2 übergegangen. Eine Atmosphäre von Kohlensäure oder das Einschieben eines Glasstäbchens in den geschmolzenen Schwefel begünstigte das Entweichen der SO_2, die Bildung von S_2.

Schwefel bei 120° im Vakuum geschmolzen, nach Entweichen der Gasblasen im Vakuum erstarrt und wieder geschmolzen, gab stets Gasblasen, auch nachdem diese Operation 80 mal wiederholt war. Fester Schwefel enthält immer Gase.

A. Smith[23]) leitete verschiedene Gase durch geschmolzenen Schwefel bei 448°, kühlte den Schwefel plötzlich in Eis ab und bestimmte die Menge des amorphen unlöslichen Schwefels in der erkalteten Masse. Mit Luft, SO_2, ClH wurden 34,5, 36,5 und 38,5 Proz. amorpher Schwefel gefunden. Mit N, CO_2, SH und NH_3 4,7, 4,5, 0,8 und 0 Proz. Der Verf. schließt daraus, daß absolut reiner Schwefel keinen amorphen Schwefel bildet.

Aus einem Gemisch von oktaedrischem und amorphem

---

23) A. Smith, Proc. Roy. Soc. Edinb. 24. p. 342. 1902.

Schwefel löst nach A. Smith und W. B. Holmes[24]) kalter Schwefelkohlenstoff um so mehr amorphen Schwefel auf, je größer der Prozentgehalt des Gemisches an amorphem Schwefel ist. Bei reinem amorphen Schwefel wurden 4,7 Proz., bei 2 Proz. amorphen Schwefels im Gemisch wurden 13 Proz. des vorhandenen amorphen Schwefels gelöst. Der Gefrierpunkt von reinem geschmolzenen Schwefel hing von der Menge des darin enthaltenen amorphen Schwefels ab. Die unter 119,25° beobachteten Erniedrigungen des Schmelzpunktes waren dieser Menge proportional, in Übereinstimmung mit dem Raoultschen Gesetz. Das Molekulargewicht des amorphen Schwefels soll S_8 und der amorphe Schwefel mit dem löslichen isomer sein. A. Smith und W. B. Holmes[25]) fanden in Schwefel, der durch Einwirkung der Luft Spuren von Schwefeldioxyd oder Schwefelsäure aufgenommen hat

bei	130	140	150	160	170	180	200	220	240	310	448°
Prozent unlöslichen Schwefel											
	4,2	5,6	6,7	11,0	18,7	22,5	27	29,4	33	32,6	34,1

Nach A. Smith[26]) tritt in geschmolzenem Schwefel leicht erkennbare Viskosität zuerst bei 159,5° auf. Bei 160° ist die Viskosität schon sehr groß. Wenn Schwefel bei 162,5° oder einer höheren Temperatur erhalten wird, so tritt plötzlich Wärmeabsorption und gleichzeitig eine Vergrößerung der Viskosität auf, und die Temperatur sinkt auf 162°. Dies zeigte sich für Schwefel sowohl bei Gegenwart von schwefliger Säure — welche die Bildung von amorphem Schwefel in schnell gekühltem Schwefel begünstigt — als auch nach Behandlung mit Ammoniak, welches die Bildung von amorphem Schwefel vollständig hindert. A. Smith unterscheidet 1905 zwei flüssige Zustände des Schwefels, welche nur teilweise mischbar sind. Gelben leicht beweglichen Schwefel S_λ, welcher in geschmolzenem Schwefel für den Temperaturabschnitt von seinem Schmelzpunkt 119,25 bis 160° überwiegt, und braunen klebrigen

24) A. Smith und W. B. Holmes, Zeitschr. f. physik. Chem. 42. p. 480. 1903.

25) A. Smith und W. B. Holmes, Zeitschr. f. physik. Chem. 54. p. 267. 1906.

26) A. Smith, Proc. Roy. Soc. Edinb. 25. I. p. 588. 1905.

Schwefel S_μ, welcher oberhalb 160° überwiegt. Bei steigender Temperatur sättige sich S_λ mit S_μ und die neue Phase scheide sich aus, und umgekehrt bei sinkender Temperatur. Die Ausdehnung von gelbem beweglichen Schwefel S_λ nahm schnell ab von 154 bis 160°; die von braunem klebrigen Schwefel S_μ nahm schnell zu von 160° aufwärts.

Nach den neuesten Untersuchungen von A. Smith und W. B. Holmes[27]) sind S_λ und S_μ bei dem Übergangspunkt (160°) von S_μ in S_λ einander gleich. Amorpher Schwefel ist unterkühlter S_μ und S_μ die über 160° stabile Form des Schwefels. Die unlösliche Form finde sich in allen Proben geschmolzenen Schwefels und in Mengenverhältnissen, die einzig und allein von der Temperatur abhingen, gleichgültig, ob dieselben durch Behandlung mit Ammoniak oder anderweitig ihre Fähigkeit, unlöslichen Schwefel zu bilden, verloren haben, oder nicht.

Bei Anwendung von reinem Schwefel, welcher durch Umkristallisieren oder durch Behandlung mit Kohlendioxyd oberhalb 310° oder mit Ammoniak oder Schwefelwasserstoff in geschmolzenem Zustande von schwefliger Säure befreit wurde, verwandelt sich S_μ so rasch in die lösliche Form, daß er nicht unterkühlt werden kann. Bei Anwesenheit von Spuren von Schwefeldioxyd, Jod und anderen Substanzen wird S_μ mehr oder weniger vollständig unterkühlt und gibt amorphen Schwefel.

In der folgenden Zusammenstellung gebe ich eine Übersicht der Eigenschaften von $\alpha\beta\gamma$-Schwefel. Die kleinen Zahlen beziehen sich auf die vorstehend aufgeführten Untersuchungen und entsprechen den unter dem Text angeführten Literaturangaben.

	α-Schwefel	β-Schwefel	γ-Schwefel
Kristallform	oktaedrisch oder rhombisch	prismatisch oder monoklin	amorph, plastisch oder weich, später fest,
in Schwefelkohlenstoff	löslich	löslich	(fast) unlöslich
Erstarrungspunkt beim Abkühlen	114,5° [8])	111° [1]) 119,2° [24]) 112,4° [12]) 120° [8]) 117,4° [4])	[Perlmutterschw. 106,6° [22])]
Schmelzpunkt beim Erwärmen	113,4° [4])	117,4° [4])	118,4° [15])
Spez. Gewicht	2,066 bis 2,045 [7])	1,982 [2])	1,957 bis 1,91 [2]) 1,785 [5])

27) A. Smith und W. B. Holmes, Zeitschr. f. physik. Chem. 54. p. 292. 1906.

	Minimum bei	Maximum bei
Abkühlungsgeschwindigkeit	115° 159,5°[10]) 145 u. 155°[7]) 260°[5])	170°[8])
Erwärmungsgeschwindigkeit	96° 115° 160°[10]) 162°[26]) 168°[9]) 145—166° 326[11])	
Viskosität	157°[15])	195°[15]) 200—220°[16])
Oberflächenspannung	156°[15])	170,6°[15])
Dichteänderung	160—170°[15])	154—160°[26])

Ich schließe aus den im Vorstehenden aufgeführten Beobachtungen, daß flüssiger Schwefel in gewöhnlichem und in überschmolzenem (unterkühltem) Zustande eine Mischung oder Legierung von drei oder mehr allotropen Modifikationen des Schwefels $\alpha\,\beta\,\delta \ldots \gamma$-Schwefel ist; daß diese Mischung bei derselben Temperatur verschiedene Mengen jeder Schwefelart enthalten kann, die mit Höhe, Dauer und Wiederholung der Erwärmung, sowie der Abkühlungsgeschwindigkeit und Überkältungsdauer wechseln; die allotropen Modifikationen der Zwischenglieder $\beta\,\delta \ldots$-Schwefel können chemische Verbindungen der Endglieder von α und γ-Schwefel sein.

Ich werde im folgenden zeigen, wie geschmolzener Schwefel beim Abkühlen, Erstarren und Schmelzen ähnliche Erscheinungen zeigt, wie Wasser und Eis (vgl. Ann. d. Phys. **18.** p. 1 bis 88. § 170—186. 1905.).

§ 188. *Ölartige Schaumwände mit Oberflächenspannung im flüssigen Schwefel. Haltepunkte beim Abkühlen und Erwärmen.* Die braune, klebrige fadenziehende Flüssigkeit, welche der Schwefel für einen bestimmten Temperaturabschnitt (160—200°) bildet, ist nicht homogen (vgl. Ann. d. Phys. **10.** p. 480. § 85. 1903). Ich halte sie für eine Gallerte mit sichtbaren oder unsichtbaren Schaumkammern und flüssigen ölartigen Schaumwänden.

Auch bei anderen tieferen Temperaturen treten, wie ich unten (§§ 189—200) nachweisen werde, Schaumwände aus ölartiger Flüssigkeit A in einer heterogenen Flüssigkeit B auf.

Mischungen mehrerer allotroper Modifikationen verschiedener Zusammensetzung oder Konzentration können gleichzeitig vorhanden und ölartig sein, Oberflächenspannung an

ihrer gemeinsamen Grenze zeigen. Schmelzpunkt, Klebrigkeit und Oberflächenspannung dieser ölartigen Mischungen hängen wieder von der Zusammensetzung oder dem Vorleben des flüssigen Schwefels ab.

Bei der Umwandlung einer allotropen Modifikation in eine höher stehende und bei der Bildung von kapillaren Oberflächen oder ölartigen Schaumwänden wird Wärme gebunden.[1] Bei der umgekehrten Umwandlung oder beim Verschwinden der kapillaren Oberfläche oder ölartigen Schaumwände wird diese Wärme wieder frei. Diese gebundene Wärme verzögert den Temperaturanstieg beim Erwärmen und den Temperaturabfall beim Erkalten und bedingt die Umwandlungstemperatur oder die sogenannten Haltepunkte beim Erwärmen und deren Dauer.

Die Haltepunkte oder Minima der Abkühlungsgeschwindigkeit, welche man am geschmolzenen Schwefel beim Erkalten beobachtet hat, erklären sich zum Teil durch die Wärmeentwickelung beim Übergang von S_γ in S_δ bei 260°(?), von S_δ in S_β bei 160°, von S_β in S_α bei 95,6°. Da die Schaumwände sich aus übersättigter Lösung ausscheiden, so erfolgt ihre Ausscheidung während des *Erwärmens* bei höherer Temperatur (168°) als ihre Auflösung während des Abkühlens. Die während der Abkühlung verschwindenden Schaumwände der ölartigen Flüssigkeit A verzögern die Abkühlungsgeschwindigkeit entsprechend dem Haltepunkt 155—145°.

Mit dem Verschwinden der Schaumwände aus Flüssigkeit A tritt das Minimum der Viskosität und der kapillaren Steighöhe ein.

Bei gleicher Menge ausgeschiedener ölartiger Flüssigkeit A muß je nach der Größe der Oberfläche oder der Anzahl und Dicke der entstandenen und verschwundenen Schaumwände der Wärmeverlust oder Wärmezuwachs verschieden sein. Abkühlungsgeschwindigkeit und Temperatur der betreffenden Haltepunkte müssen schwanken.

Die Erwärmungsgeschwindigkeit wird bei einer Temperatur über 200° beim Verschwinden der Schaumwände beschleunigt. Diese letztere Erwärmung wird aber durch den Wärmeverbrauch beim Übergang von S_δ in S_γ überdeckt.

---

1) W. Thomson, Proc. Roy. Soc. 9. p. 255. 1857—59.

Übrigens hängt die Umwandlung einer isomeren Modifikation in die andere nicht allein von einer bestimmten Temperatur, der Umwandlungstemperatur, ab, sondern auch von der Geschwindigkeit, mit welcher die Umwandlungstemperatur auftritt oder überschritten wird, und von den Substanzen, die mit einer überkalteten oder überhitzten isomeren Modifikation in Berührung kommen, auch wenn diese Substanzen nur in sehr geringer Menge vorhanden sind. Mit der Geschwindigkeit der Temperaturänderung wechseln also auch die Zusammensetzung, Viskosität und Oberflächenspannung der Flüssigkeiten *A* und *B*, der Schaumwände und des Inhalts der Schaumkammern. Außerdem modifizieren sehr kleine Mengen Fremdstoffe erheblich die Ausscheidung und Lösung der Schaumwände und deren Gehalt an S_α, S_β, S_δ, S_γ. Dies erklärt dann die schwankenden Angaben der verschiedenen Beobachter bei den Temperaturen für Schmelzpunkt, Maximum und Minimum der Viskosität, Löslichkeit der verschiedenen Schwefelarten (vgl. § 187).

Wahrscheinlich lassen sich alle Flüssigkeiten um so leichter und um so tiefer unter ihren Schmelzpunkt abkühlen, ohne zu erstarren, je größer ihre Oberfläche im Vergleich zu ihrer Masse ist, wie dies durch die Versuche von Sorby[2]) und Dufour[3]) bei Wasser nachgewiesen wurde (vgl. unten §§ 197, 199). Mit der Geschwindigkeit der Abkühlung wächst die Kleinheit der Schaumkammern und die Anzahl oder die Oberfläche der Schaumwände aus periodisch abgeschiedener ölartiger Flüssigkeit, wie ich[4]) dies bei gefrierendem Eis und Eisen nachgewiesen habe. Inhalt und Wände der Schaumkammern werden sich also um so eher unter den normalen Schmelzpunkt abkühlen lassen, je schneller die Flüssigkeit abgekühlt wird.

Eine isomere, bei höherer Temperatur stabile Modifikation wird um so eher auch bei niederer Temperatur bestehen bleiben, je schneller sie abgekühlt wurde. Durch *schnelle* Abkühlung

2) H. C. Sorby, Phil. Mag. (4) **18.** p. 105. 1859.
3) L. Dufour, Pogg. Ann. **114.** p. 530. 1861.
4) G. Quincke, Ann. d. Phys. **18.** p. 46. 1905; Verhandl. d. Heidelb. Naturh.-med. Vereins N. F. **8.** p. 365. 1906.

des über 300° erhitzten γ-Schwefels entsteht der weiche, klebrige zähflüssige amorphe (unlösliche) Schwefel.

§ 189. *Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Schwefels.* Die Oberflächenspannung von braunem dickflüssigen Schwefel ist größer als die Oberflächenspannung von gelbem dünnflüssigen Schwefel.

Mit Glas bildet dickflüssiger brauner Schwefel Randwinkel von 90°, dünnflüssiger gelber Schwefel bei einer Temperatur von 120° Randwinkel von 45—30°.

Geschmolzener brauner Schwefel von höherer Temperatur als 160° breitet sich auf reinen Quecksilberflächen nicht aus und bildet flache Tropfen von ähnlicher Form, wie Quecksilber auf Glas. Dünnflüssiger hellgelber Schwefel von 120° breitet sich dagegen auf einer reinen Quecksilberfläche aus und erstarrt zu einer Haut mit Falten und konischen Vertiefungen (vgl. unten § 191).

Aus der Höhe flacher Schwefeltropfen, welche auf Glimmer erstarrt waren, fand ich die spezifische Kohäsion des braunen geschmolzenen Schwefels

$$a^2 = 8{,}70 \text{ bis } 8{,}12 \text{ mm}^2,$$

des leichter flüssigen Schwefels

$$a^2 = 4{,}07 \text{ mm}^2.$$

Aus dem Gewicht von Schwefeltropfen, die vom unteren Ende einer Glasröhre abfielen

$$a^2 = 11{,}61 \text{ mm}^2.$$

Aus der kapillaren Steighöhe von gelbem leichtflüssigen Schwefel in einer kapillaren Glasröhre mit dem unbekannten Randwinkel w

$$a^2 \cos w = 5{,}76 \text{ mm}^2.$$

Frankenheim[1]) fand mit kapillaren Steighöhen in Glasröhren

	$a^2 \cos w$
bei 100°	4,61 mm²
„ 111	4,28 „
„ 125	3,85 „
„ 150	3,40 „

1) M. L. Frankenheim, Pogg. Ann. 72. p. 210. 1847.

Pisati[2]) mit derselben Methode für jungfräulichen Schwefel

bei 155,6° $a^2 \cos w = 2{,}95$ mm²
„ 170,6 4,74 „

für modifizierten Schwefel

bei 175,6° $a^2 \cos w = 4{,}96$ mm².

Da der Randwinkel w unbekannt ist, läßt sich aus diesen Versuchen von Pisati der Verlauf der Oberflächenspannung für verschiedene Temperaturen nicht mit Sicherheit bestimmen.

Aus einer dünnwandigen, scharf abgeschnittenen vertikalen Glasröhre am unteren Ende einer Pipette ließ ich langsam Schwefel abtropfen, während der Schwefel sich von einer Temperatur über 300° bis zum Schmelzpunkt abkühlte. Die Tropfen fielen nebeneinander auf eine reine Glimmerplatte, welche auf einem Holzbrett lag, wurden nach dem Erkalten gewogen und dann von der Seite und gleichzeitig von oben mit einem darüber gestellten rechtwinkligen Glasprisma photographiert (Fig. 230, Taf. III, Photographie).

Die vorletzte Spalte der folgenden Zusammenstellung der Messungen gibt die mit der Gleichung

$$\alpha = \frac{G}{2 r \pi} \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$$

berechneten rohen Werte der Oberflächenspannung. Diese sind nur angenähert richtig, da auch an der äußeren Oberfläche des Glasrohres sehr klebriger flüssiger Schwefel herabfloß und ein Teil des Tropfens beim Abfallen am Glasrohr hängen blieb. Die letzte Spalte gibt die mit Berücksichtigung des hängengebliebenen berechneten Werte der Oberflächenspannung α mit der von Kohlrausch[3]) gegebenen Korrektion. Die Zahlen für α geben auch angenähert die spezifische Kohäsion a^2, da das spezifische Gewicht des flüssigen Schwefels nahezu 2 ist.

2) G. Pisati, Cimento (3) 2. p. 154. 1877.
3) F. Kohlrausch, Ann. d. Phys. 20. p. 804. 1906.

Abgefallene Schwefeltropfen mit Glasrohr von 1,45 mm = $2r$.

Nr.	Durchmesser $2R$ mm	Höhe h mm	Gewicht G mg	Oberflächenspannung $\alpha = \frac{G}{2r\pi}$	$\alpha_{korr.}$
1	3,54	2,41	32,5	7,04 $\frac{mg}{mm}$	9,77 $\frac{mg}{mm}$
2	3,57	2,42	35,0	7,58	10,45
3	3,16	1,93	24,1	5,22	
4	3,38	1,94	26,0	5,63	
5	3,68	1,50	19,0	4,11	
6	3,68	1,4	17,4	3,77	
7	4,27	1,0	19,7	4,27	5,40
8	5,02	0,9	22,1	4,79	6,77

Mit sinkender Temperatur nehmen hiernach Gewicht und Oberflächenspannung der Tropfen bis zu einem Maximum zu, dann erheblich ab bis zu einem Minimum und dann wieder zu.

Die Oberfläche der erstarrten Tropfen Nr. 1 und 2 zeigte wellenförmige und gefiederte Rippen, von Nr. 5 parallele prismatische Kristallnadeln, von Nr. 7 gewundene Fasern und zickzackförmige Linien mit Neigungswinkeln von 120°, Nr. 8 parallele Fasern mit Querrippen. Die Tropfen Nr. 3 und 4 hatten eine glatte Oberfläche mit feinen Querrippen. Dies deutet auf dünne ölartige Schaumwände in den erstarrenden Schwefeltropfen, wie ich sie ähnlich bei Eis beobachtet habe.

Möglichst kalter gelber dünnflüssiger Schwefel oder brauner klebriger Schwefel erstarrten auf reinen Quecksilberflächen zu flachen Tropfen, deren Höhe zwischen Kuppe und Bauch mit einem horizontalen Mikroskop und Okularmikrometer gemessen wurde. Daraus ergab sich

	für gelben	für braunen Schwefel
die spez. Kohäsion	$a^2 = 8{,}70$ mm²	$= 7{,}73$ mm²

Ein zufällig auf den Fußboden gefallener Schwefeltropfen zeigte erkaltet dieselbe Form, wie ein erstarrter flacher Silbertropfen von gleichem Durchmesser, oder

$$a^2 = 17 \text{ mm}^2.$$

Oberflächenspannung und spezifische Kohäsion des Schwefels wechseln nicht nur mit der Temperatur in ungewöhnlicher Weise, anders wie bei anderen Flüssigkeiten, sondern auch

mit der Geschwindigkeit, mit welcher der flüssige Schwefel erkaltet wird.

Die Messungen von Hrn. Dr. Zickendraht im Heidelberger physikalischen Institut über den Kapillardruck von Gasblasen in geschmolzenem Schwefel von verschiedener Temperatur ergaben ähnliche Resultate. Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Schwefels wurde mit ammoniakhaltigen Luftblasen gefunden[4])

bei	144	150	248	304	248	174°
α =	5,65	5,63	12,05	9,70	10,56	6,05 mg/mm.

Im Mittel wurde gefunden

bei	120	160	250	300	445°
α =	>6	6	12	6	4,5 mg/mm.

Durch längeres Kochen stieg das Maximum von α und sank dann wieder. Die Temperatur, bei welcher das Maximum auftrat, war ebenfalls recht beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Maximum und Minimum von α und die zugehörigen Temperaturen waren beim Erwärmen und Abkühlen verschieden.

Da im allgemeinen die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit mit sinkender Temperatur zunimmt, so weist das anormale Verhalten des flüssigen Schwefels zwischen 250 und 160° auf die Bildung einer besonderen allotropen Modifikation des Schwefels — δ-Schwefel — hin, mit größerer Oberflächenspannung als β- oder γ-Schwefel.

Hr. Alexander Smith hat mir nach dem Erscheinen der Arbeit von Dr. Zickendraht brieflich Bedenken gegen die Annahme dieses S_δ ausgesprochen. Nach seiner Meinung sind zwei allotrope Modifikationen des Schwefels anzunehmen, gelber leicht beweglicher Schwefel S_λ mit kleiner Oberflächenspannung und brauner klebriger Schwefel S_μ mit großer Oberflächenspannung. Wenn in geschmolzenem Schwefel, Gemischen von S_λ und S_μ, mit steigender Temperatur der Prozentgehalt von S_μ zunimmt, so würde dadurch die Oberflächenspannung des Gemisches auch zunehmen. Diese Zunahme überträfe für einen bestimmten Temperaturabschnitt die von der Temperatur-

4) H. Zickendraht, Ann. d. Phys. 21. p. 146. 1906.

steigerung herrührende Abnahme der Oberflächenspannung, bis das Maximum der Oberflächenspannung bei 250° erreicht sei.

Diese Erklärung kann richtig sein, steht aber in Widerspruch mit der Tatsache, daß unterkühlter flüssiger Schwefel mit viel amorphem Schwefel eine kleinere Oberflächenspannung hat, als unterkühlter flüssiger Schwefel mit wenig amorphem Schwefel (vgl. unten §§ 196, 197). Die vielen verschiedenen Kristallformen, in welchen der Schwefel kristallisieren kann, sprechen ebenfalls für mehr als zwei allotrope Modifikationen. Ich kann aber wohl zugeben, daß zwei bei hoher und bei niederer Temperatur stabile allotrope Modifikationen des Schwefels mit kleinem und großem Molekulargewicht S_γ und S_α existieren — die dem Smithschen S_μ und S_λ entsprechen würden —, und daß diese für Zwischentemperaturen untereinander eine chemische Verbindung und dadurch neue allotrope Modifikationen S_β, S_δ ... bilden können, welche für Zwischentemperaturen (mehr oder weniger) stabil waren.

§ 190. *Sphärokristalle I., II., III. Klasse.* Früher (§ 42, Ann. d. Phys. **7**. p. 737, Figg. 62, 63. 1902) habe ich die runden Gebilde *Sphärokristalle* genannt, welche zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen ein schwarzes Kreuz zeigen, parallel den Hauptschnitten derselben im Azimut 0° und 90°.

Bei den Sphärokristallen I. Klasse liegen eine Reihe ähnlicher Kristallnadeln radial angeordnet, ähnlich wie bei einer Kristalldruse. Haben die Sphärokristalle den optischen Hauptschnitt parallel dem Radius, so zeigen sie zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen ein aufrechtes dunkles Kreuz. Die Sphärokristalle sind positiv oder negativ, wenn das parallel dem Radius polarisierte Licht die größere oder kleinere Fortpflanzungsgeschwindigkeit in den Kristallnadeln hat. Dann zeigen die ungeraden oder geraden Quadranten mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gipsplatte von λ Additionsfarbe, die geraden oder ungeraden Quadranten Subtraktionsfarbe. Mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gipsplatte kann man also an der verschiedenen Farbenänderung der ungeraden und geraden Quadranten negative und positive Sphärokristalle, d. h. Sphärokristalle mit optisch negativen und positiven Kristallnadeln unterscheiden.

Bei monoklinen radial angeordneten Kristallen kann der

optische Hauptschnitt gegen den Radius geneigt sein und einen Sphärokristall bilden, der mit gekreuzten Nicolschen Prismen ein liegendes dunkles Kreuz zeigt.

Sphärokristalle II. Klasse entstehen aus einfach brechenden Kugeln oder Linsen bei radialer Dehnung oder Kompression. Die Kugeln können durch äußerliche Erwärmung oder Quellung in Wasser in radialer Richtung gedehnt oder durch äußerliche Abkühlung oder Schrumpfung radial komprimiert werden. Sie zeigen zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gipsplatte von λ in den ungeraden und geraden Quadranten verschiedene Färbung, wie ein positiver oder negativer Sphärokristall I. Klasse mit positiven oder negativen Kristallnadeln.

Liegen radiale Fasern mit positiver und negativer Dilatation oder entgegengesetzter Doppelbrechung neben- und übereinander, so zeigen die Sphärokristalle zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen noch ein dunkles Kreuz, aber nicht verschieden gefärbte Quadranten mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gipsplatte. Ich werde solche Sphärokristalle II. Klasse mit indifferenter oder neutraler Doppelbrechung in der Folge als Sphärokristalle III. Klasse bezeichnen.

§ 191. *Geschmolzener Schwefel, auf Quecksilber schnell erstarrt.* Bei den folgenden Versuchen wurden stets durchsichtige Kristalle von reinem oktaedrischen Schwefel benutzt.

Eine größere Menge von gelbem dünnflüssigen Schwefel erstarrt auf Quecksilber zu einer gelben Scheibe. Die obere gelbe Seite dieser Scheibe isoliert. Die untere Seite ist grünlich, entladet ein Goldblattelektroskop augenblicklich, zeigt einen eigentümlichen Glanz und flache konische Vertiefungen von 5 mm Durchmesser mit feinen radialen Streifen. In Schwefelkohlenstoff löst sich von der Unterseite eine unlösliche grünlichgraue Haut ab.

Bei dickflüssigem braunen Schwefel, der auf Quecksilber erstarrt ist, fehlt der Glanz und die elektrische Leitfähigkeit der Unterseite.

Die leitende Haut, wahrscheinlich ein Quecksilbersulfid, fehlt auch, wenn man bei 120° geschmolzenen Schwefel auf einer 0,01 mm dicken Glimmerplatte erstarren läßt, welche auf Quecksilber schwimmt. Die Abkühlungsgeschwindigkeit

ist dabei nahezu dieselbe, wie ohne Glimmer. Quecksilber verbindet sich also mit hellgelbem Schwefel von 120°, aber nicht mit braunem Schwefel von 300 oder 400°.

Ein Tropfen von eben geschmolzenem leichtflüssigen Schwefel von 120° breitet sich auf reinem Quecksilber schnell zu einer dünnen Lamelle von 0,0001 bis 0,0002 mm Dicke mit blauer oder brauner Newtonscher Interferenzfarbe und 0,01 mm breiten Falten aus, unter der sich das Quecksilber abgießen oder die sich mit einem Objektträger abheben läßt. Mit dem Mikroskop erkennt man in der dünnen Lamelle Spinnennetze oder Sterne von 5,2 mm Durchmesser mit 20 bis 80 radialen Sektoren und vielen Falten, parallel dem Umfang und parallel dem Radius (Fig. 231, Taf. II), in den Sektoren viele feine radiale Fasern von 0,001 mm Dicke. Die Sektoren sind doppeltbrechend, haben den Hauptschnitt parallel dem Radius und bilden einen Sphärokristall III. Klasse mit indifferenter Doppelbrechung. Zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen zeigt ein Stern ein aufrechtes dunkles Kreuz und mit gleichzeitig eingeschalteter Gipsplatte oder Quarzkeilen (Babinetschem Kompensator) keine Polarisationsfarben.

Zuweilen zeigen die Lamellen parallele Falten von 0,005 mm Abstand und geben Gitterfarben im reflektierten Licht, wie Perlmutter.

Diese Faltenbildung beweist, daß der erkaltende Schwefel von 120° keine homogene Flüssigkeit ist, daß sich in ihm unsichtbare ölartige Schaumwände normal zur Oberfläche abgeschieden, die obere und untere Fläche gegeneinander gezogen und dadurch die Lamelle verlängert oder gefaltet haben.

Bei dickeren Schichten bildet der dünnflüssige Schwefel auf Quecksilber kegelförmige Vertiefungen von 1 bis 3 mm Durchmesser mit radialen Falten von 0,01 mm und radialen Fasern von 0,001 mm Breite. Die Falten liegen normal zu einer runden Linse im Mittelpunkt der Vertiefung von erstarrtem undurchsichtigen Schwefel mit Schaumkammern von 0,001 mm oder kleiner. Nach Abgießen des Quecksilbers sieht man auf der Glasschale statt der kegelförmigen Vertiefungen Spinnennetze mit braunen radialen Linien und konzentrischen Kreisen, oder Sphärokristalle III. Klasse, welche zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen kein schwarzes Kreuz oder ein

aufrechtes schwarzes Kreuz und indifferente Doppelbrechung zeigen. Die braunen Radien und Kreislinien sind nicht einfache Schaumwände, sondern erstarrte dünne aus Schaumkammern bestehende Lamellen.

Daneben liegen positive Sphärokristalle II. Klasse von 2,4 mm Durchmesser mit 120 bis 160 radialen Fächern.

Einmal erhielt ich einen prächtigen positiven Sphärokristall mit drei dunklen Ringen von 0,3, 0,48 und 0,66 mm Durchmesser. Die Durchmesser verhielten sich also nahezu wie $\sqrt{1}:\sqrt{3}:\sqrt{5}$. Nach einigen Tagen war dieser positive Sphärokristall verschwunden.

Bei Berührung mit einem Kristallsplitter von oktaedrischem Schwefel verwandeln sich die Sphärokristalle III. Klasse in eine Masse breitblättriger gleich orientierter Kristalle von α-Schwefel, welche in einer bestimmten Lage zwischen den gekreuzten Nicolschen Prismen gleichzeitig dunkel erscheinen.

Die Sphärokristalle III. Klasse verwandeln sich auch freiwillig ohne Impfung, oft schon nach wenigen Minuten, unter dem Polarisationsmikroskop in doppeltbrechende Kristalle von gewöhnlichem α-Schwefel mit schönen Polarisationsfarben, die alle in demselben Stern gleich orientiert sein können. Oft tritt diese Kristallisation erst nach längerer Zeit ein und man sieht die Kristalle langsam von der Mitte nach außen wachsen.

Später traten an den Stellen der sichtbaren und unsichtbaren Schaumwände Sprünge auf, die unter 90°, 45° u. a. zusammenstoßen.

Schwefel bei 160° geschmolzen, auf Quecksilber zu dünnen Lamellen ausgebreitet und schnell erstarrt, gab *Sphärokristalle III. Klasse* von 0,8 mm Durchmesser mit radialen Fasern von 0,01 mm Abstand; *positive Sphärokristalle II. Klasse* von 2,4 mm Durchmesser mit 120 bis 160 außen breiter werdenden Fächern, wie Fig. 231, *a*, Taf. II, oder von 1,5 mm Durchmesser mit radialen Fasern von 0,04 mm Breite, welche nach außen spitz zuliefen (Fig. 231, *b*, Taf. II); endlich *negative Sphärokristalle II. Klasse* von 0,36 mm.

Da ich ähnliche Sphärokristalle aus dünnflüssigem und dickflüssigem Schwefel bei schneller Abkühlung auf Glasflächen erhalten habe (§. 199), hat die leitende Haut auf der Unterseite des Schwefels deren Bildung nicht beeinflußt.

Ich möchte daran erinnern, daß ich auch bei α-Schwefellösung (§ 79, Ann. d. Phys. 9. p. 994. 1902) die Bildung von positiven und negativen Sphärokristallen beobachtet habe.

Bei Berührung mit Kristallsplittern von α-Schwefel verwandeln sich die Sphärokristalle III. Klasse in eine Masse gleich orientierter Kristalle.

§ 192. *Schwefel in Probierröhrchen geschmolzen und gekocht, langsam und schnell erkaltet.* Schwefel, in einem Probierrohr bei 120° geschmolzen und *langsam erkaltet*, sprengte bei langsamem Wiederanwärmen die Glashülle. Der gelbe Schwefelzylinder zeigte normal zur Oberfläche feine wellenförmige Sprünge mit Neigungswinkeln von 120°, 90° u. a., an der Stelle der unsichtbaren Schaumwände, welche sich in ihm abgeschieden hatten (Fig. 232, Taf. II). Eine Bruchfläche normal zur Zylinderfläche ließ auf einer 0,8 mm dicken Außenschicht feine Fasern erkennen, normal zur Oberfläche. Daneben weiter nach dem Innern breitere Fasern von 1 mm Breite und 6 mm Länge, mit Anschwellungen. Im Innern Kugelflächen von 0,1 bis 2 mm Durchmesser.

Derselbe Schwefel von 120° mit dem Probierrohr in Quecksilber von 0° *schnell abgekühlt*, ist ebenfalls gelb, wie der langsam erkaltete. Mit einer Stahlspitze gedrückt und gespalten, zeigte die 1 mm dicke Außenschicht der Bruchfläche radiale Fasern von 0,05 mm mit Anschwellungen. Die Fasern waren um so dünner, je schneller der Schwefel abgekühlt wurde. Auf der Außenseite des Zylinders erkannte man durch die grünliche Färbung einzelner Stellen Schaumwände, welche einen sechsstrahligen Stern bildeten, ähnlich den Tyndallschen Eisblumen, und kugelförmige Röhren mit Anschwellungen (Fig. 235, Taf. II).

Oktaedrische Schwefelkristalle wurden in einem frisch geglühten Probierrohr geschmolzen und $^1/_4$ Stunde lang gekocht. Dabei war ein unten zugeschmolzener Glastrichter als loses Ventil auf das Probierrohr aufgesetzt, um die atmosphärische Luft abzuhalten (Fig. 233, Taf. II). Bei *langsamem Abkühlen* und Bestrahlen mit elektrischem Bogenlicht erschienen in der braunen Flüssigkeit während 10 Minuten kleine Blasen, welche in der Flüssigkeit aufstiegen und nahe der Flüssigkeitskuppe von der warmen belichteten nach der kälteren nicht belichteten

Seite wanderten, wohl infolge der Oberflächenspannung, welche im kälteren Teile der Kuppe größer war, als im wärmeren Teile. Im Innern der tiefer gelegenen Flüssigkeit zeigten die Blasen keine Photodromie. Dabei setzten sich in der scheinbar klaren Flüssigkeit, welche nahe der Oberfläche dunkler gefärbt war, am unteren Teile der vertikalen Glaswand kleine runde Tröpfchen und darüber zusammenhängende braune Schaumwände an, normal zur Glaswand, in welchen das Mikroskop wieder unzählige kleine Schaumkammern erkennen ließ. Im reflektierten Licht erschienen Beugungsfarben an der Stelle der Tröpfchen, die mit der Höhe über dem Boden wechselten und auf faltige Schaumwände im Innern der Flüssigkeit hindeuteten. Allmählich schritt die Bildung der Tröpfchen nach oben fort. Die Flüssigkeit erstarrte zuerst unten zu grüngelben Kristallen, dann im oberen Drittel plötzlich zu gelben Kristallen. Zuletzt erstarrte der mittlere Teil der Flüssigkeit. Am unteren Teile, wo die blaue Bunsenflamme das Glas getroffen hatte, wurden braune Flecke von 0,7 mm Durchmesser sichtbar (Fig. 234, Taf. II).

Nach dem Erstarren zeigte der gelbe Schwefelzylinder gerade oder wellenförmige Sprünge, normal zur Oberfläche, welche unter 120° zusammenstießen. Grünlich gelbe Stellen auf der gelben Oberfläche ließen Schaumkammern, konische Röhren mit Anschwellungen und abgerundeten Köpfen von 1 bis 3 mm Durchmesser erkennen. Eine hellgrüne Bruchfläche normal zur Zylinderachse zeigte in einer 1,05 mm dicken Außenschicht 0,01 mm dicke Fasern, normal zur Oberfläche; im Innern muschligen Bruch mit Kugelflächen oder Linsen von 0,2 bis 1 mm, welche auf geraden Linien oder Kreisbogen mit Neigungswinkeln von 120° verteilt waren. Zuweilen lagen die Linsen in einer Reihe nebeneinander, wenn sie durch Zerfallen einer zylindrischen oder kegelförmigen Röhre entstanden waren, ähnlich wie bei tauenden Eisblöcken.

Die Erscheinungen waren dieselben, wenn Schwefel statt $^1/_4$ Stunde 2, 6 oder 9 Stunden gekocht hatte, oder wenn ein frisch gezogenes Glasstäbchen 2 Stunden lang in den kochenden Schwefel eingeschoben war. Die braunen Flecke entstanden um so reichlicher, je länger der Schwefel gekocht hatte. Nach Ablösen vom Glase entluden die braunen Flecke ein Elektroskop

sehr schnell, während die gelbe Oberfläche isolierte. Unter dem Mikroskop erschienen die braunen Flecke wie Schaumflocken, als ob sich unter dem Einfluß des violetten Lichtes der Bunsenflamme eine spezifisch schwerere Flüssigkeit gebildet, an der Glaswand festgesetzt und zu Blasen oder Kugeln vereinigt hätte und in Tropfen zerfallen wäre (Fig. 234, Taf. II).

Beim Auflösen in Schwefelkohlenstoff sah man an der Stelle der braunen Flecke aneinanderhängende Gasblasen und braune unlösliche Fäden entstehen.

Nach 6 stündigem Kochen hafteten am oberen Rande des Probierröhrchens in der Nähe des Glasventils überkaltete flüssige und erstarrte Tropfen, die bei der Siedetemperatur von 445° nicht herabgeflossen waren, also sehr klebrige Flüssigkeit gewesen waren. Dieser Schwefel mochte Spuren schwefliger Säure enthalten, wenn das Glasventil nicht ganz dicht geschlossen hatte. Die braunen Flecke am Boden konnten aber keine schweflige Säure enthalten. Vielleicht enthielten sie Schwefelleber und waren durch Einwirkung des Glases auf den siedenden Schwefel entstanden.

Kochender Schwefel mit dem Probierrohr in eine Kältemischung von —20° gebracht und schnell erstarrt, war dunkler gefärbt als der langsam erkaltete. Eine Höhlung in der Mitte des oberen Teiles war mit kleinen prismatischen Kristallen bedeckt. Auf der Oberfläche lagen Dendriten und helle Sternblumen (Fig. 235, *a*, *b*, Taf. II) von 3—8 mm Durchmesser auf grünlichem oder braunem Grunde, ähnlich den Tyndallschen Schmelzungsfiguren im Eis mit 6—18 radial gestellten Blättern. Die Blätter hatten abgerundete Enden und häufig Anschwellungen. Die verschiedene Färbung zeigte daneben Schaumkammern von 2 mm mit ebenen, wellenförmigen oder kugelförmigen Wänden. Diese Wände schienen oft unter anderen Winkeln, als 90°, gegen die Oberfläche des Schwefelzylinders geneigt.

Die Bruchfläche normal zur Zylinderfläche ließ konzentrische Schichten mit abwechselnd klarerem und undurchsichtigerem Schwefel erkennen, ähnlich wie bei dem schnell erstarrten Eise (§ 177, Ann. d. Phys. **18**. p. 45, Fig. 229, *b*. 1905). In einer 2 mm dicken Außenschicht lagen Fasern von 0,001 mm, normal zur Oberfläche, welche nach Innen in 10 mal dickere Fasern übergingen.

Brauner dickflüssiger Schwefel von 200° mit Probierrohr in eine Kältemischung gebracht, zeigte ähnliche Schichten und Fasern, wie der kochende schnell gekühlte Schwefel. Aber die Faserschicht war dünner als bei letzterem, nur 0,8 mm dick.

Dussy[1]) hat ähnliche Erscheinungen bei Schwefel beobachtet, welcher bei 165° gegossen war. Der Schwefel erstarrte zu Fasern mit glasigem Bruch. Schwefel von 226°, in kaltes Wasser gestellt, gab drei konzentrische Schichten von weichem, glasigem und prismatischem Schwefel.

Stangenschwefel wurde in einem Probierrohre mit lose aufgesetztem Korke gekocht und in einer Kältemischung von —20° schnell abgekühlt. Mit dem Mikroskop sah man an der Oberfläche des grüngelben Schwefelzylinders sechsseitige Prismen von 0,8 mm Breite, ähnlich den Gletscherkörnern des Eises, mit Seitenflächen normal zur Zylinderfläche, welche Winkel von 120 und 130° miteinander bildeten. Mit dem Spitzbohrer zerbrochen, zeigten die Bruchflächen feinfaserigen Bruch, mit Fasern parallel dem Zylinderradius, wie in Zylindern erstarrtes Eis.

Über der festen Schwefelmasse war die Glaswand mit einer sehr klebrigen braunen Flüssigkeit bedeckt, welche erst nach einer Stunde erstarrte zu vielen parallelen Streifen von 0,024 bis 0,012 mm Abstand, zwischen denen Schnüre runder Blasen oder Kugeln von 0,006 bis 0,0002 mm Durchmesser lagen. Einzelne mit dünner Schwefelschicht bedeckte Stellen des Glases zeigten zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen Gletscherkörner und Eisblumen, Schaumkammern mit Sphärokristallen oder Schwefelkristallen, welche in benachbarten Schaumkammern verschieden orientiert waren. Die Schaumkammern waren begrenzt von unsichtbaren Schaumwänden mit Neigungswinkeln von 90 und 120°. Es hatten sich also aus diesem flüssigen Schwefel, der etwas schweflige Säure enthielt, die ölartigen Schaumwände bei ihrer Entstehung an schon erstarrte oder an noch flüssige Schaumwände mit gleicher Oberflächenspannung angesetzt und den Kontakt des schon erstarrten Kristalles mit dem überkalteten Inhalt der Nachbarkammer verhindert, ähnlich wie bei der Kristallbildung von

1) J. Dussy, Compt. rend. 123. p. 307. 1896.

Kupfersulfat usw. aus wässerigen Lösungen bei Einwirkung von Alkohol (§ 47 u. flg., Ann. d. Phys. **9.** p. 5. 1902).

Hoffmann und Rothe[2]) fanden bei gleichmäßiger Abkühlung von geschmolzenem Schwefel in einem Probierrohr zwei durch einen nach oben gewölbten feinen Meniskus geschiedene Schichten, welcher langsam nach oben rückte. Bei schnellerem Abkühlen in freier Luft war der Meniskus nach unten konvex. Mit einem empfindlichen Thermoelement wurde ein schnelleres Sinken der Temperatur beobachtet, wenn der Meniskus die Lötstelle des Thermoelementes berührte. Bei schnellem Abkühlen erstarrte nur der untere Teil bis zur Grenze beider Schichten. Bei sehr langsamem Abkühlen fehlte der Meniskus und die Beschleunigung der Abkühlungsgeschwindigkeit.

Da kleine im Schwefel suspendierte Partikelchen sich auch in der dünnflüssigen Schicht langsamer bewegten, als der Meniskus fortschritt, so waren m. E. auch in dieser Schicht schon unsichtbare ölartige Schaumwände vorhanden, welche die Bewegung hemmten.

Aus der Tatsache, daß Randwinkel und Krümmung des Meniskus mit Temperatur und Abkühlungsgeschwindigkeit wechselten, folgt eine gleichzeitige Änderung der Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze beider Schichten.

Ich selbst habe diesen Meniskus bei dem Abkühlen von geschmolzenem Schwefel in einem Probierrohr niemals deutlich wahrgenommen. Ich beobachtete dafür viele zusammenhängende Schaumwände, welche sich im Innern an die Glaswand ansetzten und es erscheint mir nicht ausgeschlossen, daß Spuren von Fremdstoffen zu seiner deutlichen Ausbildung nötig sind.

§ 193. *Geschmolzener Schwefel auf Glas und Glimmer langsam und schnell erkaltet. Bruchflächen.* Schwefelplatten, aus flüssigem Schwefel von 200—300°, auf dünnen Glimmerplatten mit einer Unterlage von Quecksilber *schnell erstarrt*, werfen sich und zeigen nach dem Ablösen vom Glimmer unten konvexe Flächen, von Furchen oder Linien von 1—25 mm Länge begrenzt. Auf diesen konvexen Flächen, die den Gletscher-

2) Fr. Hoffmann u. R. Rothe, Zeitschr. f. physik. Chem. **55.** p. 119, 123. 1906.

körnern des Eises entsprechen, sind wieder kleinere Schaumkammern von 0,2 bis 0,1 mm zu erkennen. Die Linien oder Schaumwände zwischen den großen und kleinen Gletscherkörnern hatten 0,01 mm Breite, bildeten Kreise, Kreisbogen, Sechsecke, Sternblumen mit einer zentralen Blase (Fig. 236, Taf. II), konische Röhren mit Querwänden und Anschwellungen und trafen sich unter Winkeln von 120°, 90°, 45° u. a., ähnlich, wie ich es bei Eis beobachtet habe. Mit dem Mikroskop ließen sich bei normaler Beleuchtung in reflektiertem Licht die Schaumkammern gut erkennen.

Lag die *Glimmerplatte* auf Holz, so blieb die untere Seite des *langsam erkalteten* und erstarrten Schwefels von 120° eben, zeigte aber ähnliche Schaumwände, wie der schnell erkaltete Schwefel.

Schnell gekühlter Schwefel zieht sich beim Erstarren weniger zusammen, als langsam gekühlter, und die Schaumwände kontrahieren sich stärker, als der Inhalt der Schaumkammern. In schnell gekühltem Schwefel ist mehr γ-Schwefel von kleinerem spezifischen Gewicht enthalten, als in dem langsam gekühlten, und in dem Inhalt der Schaumkammern wieder mehr γ-Schwefel, als in den Schaumwänden. Die schnell erstarrte Unterseite der Schwefelplatten wird daher konvex. Die langsam erstarrte bleibt eben, weil sie weniger γ-Schwefel enthält.

Zum Kochen erhitzter Schwefel zeigte, wenn er auf Glimmer mit Quecksilberunterlage schnell oder mit Holzunterlage langsam erkaltete, ähnliche Furchen und Schaumwände wie Schwefel bei 120° C. geschmolzen. Man sieht dann auf den gelben Schwefeltropfen gelbe undurchsichtige und grüngelbe durchsichtige Stellen, welche durch Schaumwände mit abgerundeten Köpfen voneinander getrennt sind.

Beim Elektrisieren dieser Schwefelplatten mit negativer Elektrizität und Bestäuben mit Mennige und Schwefelpulver durch ein Leinentuch sammelt sich das positiv elektrische rote Mennigepulver auf einem Teil der Furchen und Schaumwände an, und läßt sie als rote Linien hervortreten. Bei Wiederholung des Versuches auf derselben Schwefelfläche erscheint ein Teil der roten Linien wieder, ein anderer Teil fehlt und ist durch andere rote Linien ersetzt.

Ein Teil der roten Linien auf den Furchen zwischen den großen Schaumkammern erschien sowohl mit + - wie — - Elektrizität.

Ich werde auf diese elektrischen Staubfiguren an einer anderen Stelle (§ 194) näher eingehen.

Wurden die Schwefelplatten vom elektrischen Funken einer Leidener Flasche durchbohrt, so trafen an der durchbohrten Stelle drei Bruchflächen mit 120° Neigung zusammen.

Flache, auf Quecksilber erstarrte Schwefeltropfen, mit einer Stahlspitze gespalten, zeigten auf den Spaltungsflächen normal zur Tropfenoberfläche Fasern von 0,007 bis 0,001 mm Durchmesser, die nach dem Innern breiter waren, als nahe der Oberfläche, mit Anschwellungen und Astlöchern. Zuweilen lagen im Innern wieder feinere Fasern parallel der Tropfenoberfläche, wie Wellen oder Furchen. Zwischen diesen parallelen Fasern waren runde kugelförmige Linsen von 0,004 mm oder kleinere Linsen von 0,0002 mm auf Kreisbogen verteilt. Linsen und Fasern wurden also nach dem Innern des Schwefeltropfens größer, wie bei ähnlichen Formen in tauendem Eise.

§ 194. *Elektrische Staubfiguren auf Schwefel. Einfluß von Fremdstoffen.* Reiner, bei 157° geschmolzener Schwefel wurde auf eine Glimmerplatte mit Holzunterlage getropft und erstarrte langsam zu 2 mm dicken Platten mit einer ebenen glänzenden gelben Unterfläche, welche sich leicht vom Glimmer löste. Die Schwefelplatten wurden umgekehrt auf eine große geerdete Zinkplatte gelegt, auf die ebene Fläche eine Metallröhre von 25 mm Höhe und 7,2 mm Durchmesser gesetzt, und diese mit dem Knopf einer negativ oder positiv geladenen Leidener Flasche berührt, deren äußere Belegung zur Erde abgeleitet war. Die Metallröhre wurde mit der Hand abgehoben und die Schwefelplatte durch Leinwand mit einem Gemenge von Mennige und Schwefelpulver bestäubt.

Die negative Staubfigur zeigte den roten Berührungskreis von zwei roten Kreisen umgeben. Die Durchmesser der Kreise verhielten sich nahezu wie 1 : 2 : 3 (Fig. 237, *a*, Taf. III, Photographie, Vergr. 0,95). Zwischen den roten Kreisen waren radiale Schaumkammern sichtbar.

Die positive Staubfigur zeigte den gelben Berührungskreis der Metallröhre von einem gelben Kreise von doppeltem

Durchmesser umgeben. Die gelben Kreise erschienen mit radialen gelben Büscheln besetzt (Fig. 237, *b*, Taf. III, Photographie, Vergr. 0,95).

Bei Wiederholung des Versuches mit anderen Schwefelplatten erschienen in der negativen Staubfigur neben roten Kreisen die Wände von Schaumkammern rot, welche sich auch sonst schon in passend reflektiertem Licht erkennen ließen. Die Staubfigur verlief stetig, wenn ein Teil der Schwefelplatte aus gelbem S_α, der andere Teil aus grünem durchsichtigen S_β bestand, der sich noch nicht in S_α umgewandelt hatte. S_α und S_β haben nahezu gleiche elektrische Eigenschaften und lassen sich nicht durch elektrische Staubfiguren unterscheiden.

Wurde die elektrische Staubfigur mit einer Messingkappe (Fernrohrdeckel) von 36 mm Durchmesser und 24 mm Höhe auf einer runden Schwefelplatte von 120 mm Durchmesser und 5 mm Dicke erzeugt, welche vor Jahren aus Stangenschwefel gegossen war, so zeigte die negative Staubfigur rote Kreise von 18, 36 und 60 mm Durchmesser, die positive Staubfigur gelbe Kreise von 36, 60 und 90 mm Durchmesser. Zwischen den beiden äußeren roten Kreisen der negativen Staubfigur lagen kreisförmige Inseln, rot auf gelbem Grunde und gelb auf rotem Grunde. Zu beiden Seiten des roten Berührungskreises waren an einzelnen Stellen radiale gelbe Äste, Röhren mit Anschwellungen, zu erkennen.

Es werden also durch die elektrischen Staubfiguren sichtbare und unsichtbare Schaumwände oder Schaumkammern sichtbar, deren Wände oder Inhalt andere elektrische Eigenschaften als die Umgebung haben.

Eine konzentrierte Lösung von reinstem kristallisierten α-Schwefel in reinstem Schwefelkohlenstoff, welche vor 22 Jahren zur Bestimmung der elektrischen Doppelbrechung gedient hatte, war in einer nicht ganz fest verkorkten Flasche im Dunkeln aufbewahrt worden. Ein Teil des Schwefelkohlenstoffs war langsam verdampft und am Boden der Glasflasche war eine 2 cm dicke Schicht von klaren Schwefelkristallen entstanden, welche durch vertikale ebene und gekrümmte Schaumwände mit Neigungswinkeln von 120°, seltener von 90°, in Schaumkammern von 1 cm Breite geteilt war (Fig. 237, *c*, Taf. III, Photographie). Die horizontalen oberen Flächen der Schaum-

kammern zeigten viele halbkugelförmige Vertiefungen von 1 bis 2 mm Durchmesser und über den vertikalen Schaumwänden ein Furchennetz. Die Schaumkammern entsprechen den Gletscherkörnern des Eises. Der Schwefelkohlenstoff hatte zwei verschiedene Lösungen gebildet mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze.

Wahrscheinlich enthielten die Schaumwände etwas amorphen γ-Schwefel, der sich in der Lösung von α-Schwefel unter der Einwirkung der starken elektrischen Kräfte oder freiwillig während der langen Jahre gebildet hatte. Für letztere Vermutung spricht, daß A. Lallemand[1]) eine konzentrierte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff sich durch violettes und überviolettes Sonnenlicht trüben sah, indem sich unlöslicher Schwefel ausschied. Nach Berthelot[2]) hindert Gegenwart von Schwefelwasserstoff diese Lichtwirkung.

Das elektrische Verhalten der Kristallmasse läßt ebenfalls in den Wänden und dem Inhalt der Schaumkammern Schwefel mit verschiedenen elektrischen Eigenschaften, verschiedener Leitfähigkeit oder verschiedener Dielektrizitätskonstante erkennen.

Wurde auf dieser Schwefelplatte von 8,5 cm Durchmesser und 2 cm Dicke mit einer Messingkappe von 3 cm Durchmesser und 1,2 cm Höhe eine negative elektrische Staubfigur erzeugt, so erschien ein Teil der geradlinigen Schaumwände oder Furchen rot oder negativ elektrisch, stärker rot als das gelbe oder rote Innere der Schaumkammern. Zuweilen lagen zu beiden Seiten dieser feinen roten Linien zwei breitere helle blanke oder staubfreie Streifen. Außerdem war die Elektrizität von der elektrisierten Zylinderfläche aus in schmalen Wirbeln nach außen und innen gegangen, wie bei einer positiven Staubfigur. Nahe am Rande sah man auch kleine rote Kreise und Ellipsen, den Inseln anderer Platten von aus Schmelzfluß erstarrtem Schwefel entsprechend.

Kleine Mengen fremder Substanz lösen sich in geschmolzenem Schwefel und bilden in dem erstarrenden Schwefel Kugeln, Blasen und Schaumkammern, deren Inhalt und Wände ver-

1) A. Lallemand, Compt. rend. 70. p. 182. 1870.
2) M. Berthelot, Compt. rend. 70. p. 941. 1870.

schiedene elektrische Eigenschaften haben und dadurch in der elektrischen Staubfigur sichtbar werden.

Auf dünnflüssigem gelben Schwefel bleibt ein Tropfen Schwefelkohlenstoff einen Augenblick liegen und löst sich dann schnell in einem Bruchteil einer Sekunde in dem geschmolzenen Schwefel auf. Auf braunem geschmolzenen Schwefel breitet sich ein Tropfen Schwefelkohlenstoff aus und löst sich dann langsamer, als in dünnflüssigem Schwefel. Der braune Schwefel enthält eben mehr unlöslichen γ-Schwefel, als der dünnflüssige gelbe Schwefel.

30 g reiner kristallisierter α-Schwefel wurden in einer halbkugelförmigen Porzellanschale geschmolzen, ein Tropfen Schwefelkohlenstoff darin aufgelöst, auf der erkalteten Schwefelmasse mit einem Metallzylinder von 24 mm Höhe und 7,2 mm Durchmesser eine negative Staubfigur erzeugt. Einzelne Stellen zeigten rote Inseln auf gelbem Grund, andere gelbe Inseln auf rotem Grund. In Fig. 237, *d*, Taf. III [Photographie] erkennt man durch verschiedene Färbung Schaumkammern, welche von Kreisbogen oder geraden und gewundenen Röhren mit Anschwellungen und runden Köpfen begrenzt sind.

Wurden in geschmolzenem Schwefel Spuren Mennige aufgelöst, so zeigten die negativen elektrischen Staubfiguren auf der erstarrten Oberfläche Wände oder Inhalt der Schaumkammern anders gefärbt, als die Umgebung; rote Kreisbogen, Kreise und Sechsecke, radiale Röhren mit Anschwellungen oder in einzelne Tropfen zerfallen, welche sich von der gelben Masse abhoben.

Stangenschwefel wurde in einer eisernen Pfanne geschmolzen und einige Körnchen Mennige eingerührt. Aus der geschmolzenen Masse stiegen Flüssigkeitströpfchen auf, welche sich an der Oberfläche ausbreiteten und schöne Newtonsche Farbenringe bildeten. Wurde der Schwefel in einen viereckigen Papierkasten von $100 \times 50 \times 18$ mm gegossen, welcher auf einer dicken Kupferplatte stand, so erstarrte der braune klebrige Schwefel zu einer dunkelgrünen Masse, auf der nach 5 Stunden gelbe Flecke in Form von Kreisen und regulären Sechsecken von 3—5 mm Durchmesser erschienen. Nach 12 Stunden war die Umwandlung des grünen β-Schwefels weiter fortgeschritten. Die gelben Flecke waren zahlreicher

und größer, von aneinander hängenden Kreisbogen begrenzt. Die Umwandlung erfolgte langsamer als in mennigefreiem Schwefel unter gleichen Bedingungen. Die kleine Menge Mennige hatte unsichtbare ölartige Schaumwände gebildet, welche in der erstarrten Masse die Umwandlung von S_β und S_α verzögerten.

Übrigens wird Schwefel, mit sehr geringen Mengen Fett zusammengeschmolzen, braun oder schwarz, wie E. Mitscherlich[3]) gezeigt hat.

§ 195. *Schnell gekühlter flüssiger Schwefel. Trichiten mit Tannenbäumen, Spinnennetze, Sphärokristalle* und *polarisierende (dichroitische) Gitter.* Dünne Fäden von 0,06 bis 0,25 mm Durchmesser, welche man mit einer Glasspitze aus sehr klebrigem braunen Schwefel zieht, bleiben in freier Luft stundenlang klar und einfach brechend. Später bilden sich in diesem Zylinder von überkalteter Flüssigkeit Querwände normal zur Zylinderachse, die aus verschieden orientierten doppeltbrechenden Kristallen bestehen, aus dem kristallisierten Inhalt von Schaumkammern, welche während des Kristallisierens durch flüssige Schaumwände voneinander getrennt waren. Der überschmolzene flüssige Schwefel bestand also aus zwei ölartigen Gemischen mit verschiedenem Gehalt an γ- und δ-Schwefel, vielleicht auch an α- und β-Schwefel (vgl. § 189).

Zwei kalte übereinander gelegte Spiegelglasscheiben wurden in kochenden Schwefel getaucht und schnell herausgezogen. Zwischen beiden Streifen blieb eine dünne durchsichtige Schicht von γ-Schwefel hängen, die eine Stunde oder länger flüssig blieb, sich später als weicher γ-Schwefel mit dem Messer vom Glase ablösen und auf einem Objektträger unter dem Polarisationsmikroskop untersuchen ließ. In der klaren Flüssigkeit lagen viele braune Kugeln von 0,01 bis 0,02 mm Durchmesser mit größerer Lichtbrechung als die Umgebung. Daneben entstanden in der klaren klebrigen Flüssigkeit gerade und schraubenförmig gewundene spitze braune Bänder (Trichiten), die nach der Spitze und den Seiten gleichzeitig wuchsen, aus erstarrten tannenbaumförmigen Gebilden bestanden, mit Astwinkeln von

3) E. Mitscherlich, Ges. Schriften p. 637. 1896; Erdm. Journ. 67. p. 369. 1856.

90° und doppeltbrechenden (erstarrten?) Schaumwänden an der Außenseite der Tannennadeln (Fig. 238, *a*, *b*, Taf. II).

Die dünne schnell erstarrte Schwefelschicht zwischen den Spiegelglasplatten zeigte auch Sphärokristalle III. Klasse mit einem Spinnennetz von braunen Kreislinien und feinen radialen Fasern von 0,001 bis 0,0015 mm Breite. Den normalen und anormalen Dichroismus dieser Fasern werde ich unten § 202 besprechen.

§ 196. *Schwefeldampf auf Glas und Quarz kondensiert bildet überschmolzenen flüssigen Schwefel, Schaummassen, Gallerte und Sphärokristalle.* J. Fritzsche[1]) hat 1837 den Dampf von kochendem Schwefel auf Glasplatten kondensiert zu flüssigen überschmolzenen Kugeln, welche sich auf der Glasplatte ausbreiteten und mehr oder weniger regelmäßige Halbkugeln bildeten, aus deren Oberfläche kleine Spitzen hervorragten. Diese Spitzen nahmen allmählich an Umfang und Länge zu und bildeten nach einigen Tagen einen durchsichtigen Ring von kleinen Kristallen um den dunklen durch die kristallinische Struktur der Oberfläche marmoriert erscheinenden Kern, welcher noch längere Zeit in seinem zähen Zustande zu verharren schien. Nicht selten sind dann aus ihnen auch feine prismatische blätterartige Kristalle herausgewachsen. Durch Striche mit einer Nadelspitze oder unmittelbar durch die allmähliche Einwirkung des Lichtes bildeten sich Rhombenoktaeder aus Kugeln, welche durch Zusammenfließen von kleineren Kugeln gebildet waren.

Ich bedeckte kochenden Schwefel in einem Uhrglas, der sich an der Luft entzündet hatte, mit einem kalten Objektträger und unterbrach dadurch die Bildung der schwefligen Säure. Die Schwefeldämpfe kondensierten sich in einzelnen Tröpfchen von γ-Schwefel auf dem Glase und blieben tagelang in überschmolzenem (unterkühltem) Zustande flüssig.

Auf dem Objektträger zeigten sich schon wenige Minuten nach der Kondensation des Schwefeldampfes an einzelnen Stellen negative Sphärokristalle mit vielen dünnen braunen doppeltbrechenden Nadeln, die strahlenförmig von einer Kernblase ausgingen (Fig. 239, *a*, Taf. II). Daneben lagen 8 bräun-

1) J. Fritzsche, Pogg. Ann. 42. p. 454. 1837.

liche flüssige Linsen von 0,01 mm auf der oberen Fläche einer dunklen Leiste. Die Leiste war schwach gekrümmt und zeigte negative Doppelbrechung mit optischer Achse normal zur Längsrichtung, wie ein Stück eines negativen Sphärokristalles II. Klasse (Fig. 239, *b*, Taf. II). Nach 4 bis 24 Stunden erstarrten die einzelnen Linsen mit geringer Formänderung zu einfach brechenden Massen. Ihre ursprünglich glatte Oberfläche war von vielen kleinen Linsen von 0,0003 mm übersäet, wie eine Brombeere.

Nach 24 Stunden fand ich auf dem Objektträger nebeneinander positive Sphärokristalle II. Klasse von 0,08 bis 0,25 mm, negative Sphärokristalle II. Klasse von 0,2 bis 1,2 mm Durchmesser (Fig. 239, *c*, Taf. II), Sphärokristalle III. Klasse von 0,05 bis 0,2 mm mit schwarzem Kreuz ohne Polarisationsfarben.

Nach 2 Tagen sah man bei starker Vergrößerung kleine runde Linsen von 0,0006 bis 0,006 mm, welche wie Fettaugen auf den größeren Linsen oder Flüssigkeitstropfen von 0,05 bis 0,2 mm schwammen (Fig. 239, *d*, *e*, Taf. II). Häufig erschienen statt dieser runden Linsen die Köpfe von runden Röhren, welche den größeren Tropfen durchsetzen und von dessen Basis bis über dessen Oberfläche reichten. Die Wände dieser Röhren mit runden Köpfen sind oft doppelbrechend. Der Rand einzelner Linsen zeigt Auswüchse mit kugelförmigen Köpfen und viele große Schaumkammern mit Wänden normal zur Oberfläche, an welche sich nach Innen kleinere Schaumkammern anreihen (Fig. 239, *f*, *g*, *h*, *i*, Taf. II), als ob sich die Schaumkammern durch Aufquellen vergrößert hätten. Die Auswüchse und die Schaumkammern enthalten oft verschieden orientierte doppeltbrechende Kristalle. Zuweilen lag die Auslöschungsrichtung der kristallisierten Massen in diesen großen Schaumkammern, die am Rande der Tropfen sich nebeneinander reihen, parallel dem Tropfenradius, es war ein Sphärokristall I. Klasse (Fig. 239, *h*, *i*, *m*, Taf. II).

Gelegentlich sah man eine Reihe flacher Tropfen aus einfach brechender Flüssigkeit nebeneinander, welche mit parallelem natürlichen Licht Randfalten, mit konvergentem Licht klare runde Linsen zeigten. Es sind zusammengedrängte Schaumkammern (Fig. 239, *w*, Taf. II), zusammengedrängte

konische Röhren mit runden Köpfen; an einzelnen Tropfen von gleicher Breite, an anderen Tropfen von verschiedener Breite, 0,006 mm und mehr. An anderen Tropfen waren diese Schaumkammern schon unter Deformation erstarrt und hatten doppeltbrechende Kristalle gebildet. Die großen Schaumkammern am Rande enthielten große, die kleinen Schaumkammern in der Mitte kleine Kristalle, oder eigentlich doppeltbrechende Massen ohne ebene Kristallflächen. Die dünnen Schaumwände erschienen in konvergentem Licht zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen doppeltbrechend, oder mit kleinen doppeltbrechenden Kugeln von 0,0003 mm besetzt und bildeten Kreise oder Sechsecke, oder Kreise, welche in Sechsecke übergingen. Daneben lagen Linsen mit faltiger Oberfläche (Fig. 239, *n*, Taf. II) oder Sternblumen, ähnlich den Tyndallschen Eisblumen, mit 3 bis 6 Armen, radialen Röhren, welche kugelförmige Anschwellungen haben und strahlenförmig eine kleine Kernblase umgeben, radial in die Höhe wachsen und aus einfach brechender Substanz bestehen (Fig. 239, *s*, *t*, Taf. II).

Größere gelbliche Tropfen von 0,003 bis 0,03 mm waren von einer dünnen breiten Randschicht aus klarer, weniger gefärbten Flüssigkeit umgeben (Fig. 239, *r*, *t*, *n*, Taf. II). Die Randschichten der einzelnen Tropfen waren zum Teil ineinander geflossen (Fig. 239, *e*, Taf. II). Einzelne Flüssigkeitstropfen waren mit vielen kleinen Linsen bedeckt, wie eine Brombeere (Fig. 239, *d*, *e*, *f*, *g*, *i*, *l*, Taf. II) und zu doppeltbrechenden Massen erstarrt (Fig. 239, *e*—*m*, Taf. II), oder aus ihrer Oberfläche wuchsen lange Röhrchen mit kugelförmigen Köpfen und 3 bis 4 kugelförmigen Anschwellungen heraus (Fig. 239, *l*, *s*, Taf. II) oder gewundene braune Bänder (Fig. 239, *g*, Taf. II) (Trichiten)[2] oder sternförmige Dendriten (Figg. 240, *x*, *y* und 244, *a*, *b*, *c*, Taf. III) [Photographie, Vergr. 82] mit in den Ästen eingelagerten doppeltbrechenden Kristallen oder kleinen tafel-

2) *Anm.* Die braunen gewundenen Bänder (Trichiten), welche aus der Oberfläche des Schwefels herauswachsen in die angrenzende Flüssigkeit oder in die freie Luft (Figg. 238, *b*, 239, *g*, *i*, *l*, *s*, 240, *x*, Taf. II) haben ähnliche Form und entstehen in ähnlicher Weise, wie die Hörner, welche aus dem Rande von Leimtannat unter Wasser hervorschießen (Ann. d. Phys. **11.** p. 67. 1903) oder die spitzen gewundenen Eisnadeln auf der gefrorenen Wasserfläche eines Kryophors (Ann. d. Phys. **18.** p. 43. Fig. 228, *b*. 1905).

förmigen Kristallen an den Astspitzen (Fig. 244, *c*, Taf. III). Diese Dendriten mit Kristallen sind ähnlich denjenigen, welche ich bei Leimchromat beobachtet habe, welches auf Glas eingetrocknet war. (§ 133, Fig. 181, *b*, Ann. d. Phys. 13. p. 85. 1904.) In einzelnen größeren Tropfen sieht man unter den auf der Tropfenoberfläche schwimmenden Linsen doppeltbrechende Kristalle entstehen mit ebenen Oktaederflächen. Zuweilen entstehen in demselben Tropfen mehrere Kristalle oder es liegen in den Dendriten mehrere Kristalle nebeneinander, welche verschieden orientiert sind, also bei ihrer Ausscheidung durch unsichtbare ölartige Scheidewände in der Mutterlauge voneinander getrennt waren.

Die größeren Tropfen und die helleren Randschichten bestehen anfänglich aus einfach brechender Flüssigkeit.

In Fig. 239, *v*, Taf. II, liegen in einem Sphärokristall III. Klasse normal zum gekrümmten Rande einer Linse hohle Kugeln mit anhängendem spitzen Hohlkegel oder hohle zylindrische Röhren oder Reihen runder Blasen. Dünne Lamellen von braunem klebrigen Schwefel haben sich normal zur Oberfläche ausgeschieden und unter dem Einfluß der Oberflächenspannung zu hohlen Kugeln oder Zylindern zusammengerollt, welche später an Stellen mit kleinster Klebrigkeit in eine Reihe kugelförmiger Blasen zerfallen sind. Die runden Luftblasen mit anhängendem Hohlkegel sind ähnlich gestaltet und ähnlich entstanden, wie die Hohlräume § 199, Fig. 246, *a*, *b*, Taf. II, in dickeren Schichten von erkaltender Schwefelflüssigkeit, bei welchen aber zuerst die Blase und dann der anhängende Zylinder auftritt. Die unsichtbaren radialen Fasern des Sphärokristalles Fig. 239, *v*, Taf. II, sind doppeltbrechend mit optischer Achse parallel dem Radius. An der Kuppe zeigten zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen gleichdicke Stellen auf einer geschlossenen Kurve gleiche Interferenzfarbe.

Nach einiger Zeit schien ein Teil der Flüssigkeitstropfen erstarrt und zeigte zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen ein schwarzes Kreuz und am Rande farbige Interferenzstreifen. Fig. 239, *o*, *p*, *q*, *r*, Taf. II und Fig. 243, *a*, *b*, *c*, Taf. IV [Photographie, Vergr. 75].

Häufig bestehen diese flachen Tropfen aus einer Reihe radialer Fasern oder Röhren, welche strahlenförmig von einer

kleinen Kernblase ausgehen. Die Röhren sind auch wohl in eine Reihe Tropfen oder Blasen zerfallen. Die Arme des aufrechten schwarzen Kreuzes schneiden sich in der Kernblase, welche in der Mitte oder nahe dem Rande des größeren Tropfens liegen kann (Fig. 244, *a*, *b*, *c*, Taf. III).

In einzelnen größeren Tropfen liegen die runden Linsen und langgestreckten Röhrenstückchen von 0,005 bis 0,0005 mm Durchmesser nicht strahlenförmig oder radial, sondern auf konzentrischen Streifen oder auf parallelen Kurven, parallel dem Tropfenrand

Fig. 243, *a*, *b*, *c*, Taf. IV, zeigen denselben aus Schwefeldampf kondensierten und in einer Ammoniakatmosphäre aufbewahrten Schwefeltropfen in verschiedenen Lagen zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen. In Fig. 243, *b*, *c*, Taf. IV, ist der Objektträger mit dem Tropfen aus der Lage 243 *a* um 45° gedreht. Fig. 243, *c*, Taf. IV, stellt den Tropfen in derselben Lage wie Fig. 243, *b*, Taf. IV, dar, aber mit einer gleichzeitig im Azimut 45° eingeschalteten Gipsplatte von λ. Beim Drehen des Objektes dreht sich das aufrechte schwarze Kreuz über den Tropfen fort. Beim Einschieben der Gipsplatte verschieben sich mit zunehmender Gipsdicke die farbigen Ringe im 1. und 3. Quadranten nach innen, im 2. und 4. Quadranten nach außen. Bei anderen Tropfen gerade in umgekehrter Richtung, im 1. und 3. Quadranten nach außen, im 2. und 4. Quadranten nach innen. Es liegen also Sphärokristalle mit positiver und negativer Doppelbrechung und optischer Achse parallel dem Radius nebeneinander. Zuweilen ist eine flüssige Linse von einem ringförmigen Sphärokristall mit schwarzem Kreuz oder es ist ein positiver Sphärokristall von einem ringförmigen negativen Sphärokristall umgeben, wie eine gequollene Leimkugel, deren äußere Schale geschrumpft ist. Es ist nicht anzunehmen, daß diese in ähnlicher Weise dicht nebeneinander entstandenen positiven und negativen Sphärokristalle aus radial angeordneten Schwefelkristallen verschiedener Kristallform bestehen. Sie verhalten sich wie aufgequollene und geschrumpfte Kugeln aus Leimgallerte (§ 149, Ann. d. Phys. **15**. p. 863. Fig. 194. 1904).

Der mittlere dickste Teil der Tropfen zeigte oft mit gekreuzten Nicolschen Prismen das schwarze Kreuz, aber keine

Polarisationsfarben und verschob auch nicht die Interferenzstreifen von Quarzkeilen. Es ist ein Sphärokristall III. Klasse. Ich habe solche Sphärokristalle schon früher oft beobachtet, damals (in § 42) als Sphärokristalle der Klasse II b bezeichnet, und ihr Verhalten gegen polarisiertes Licht durch die Drehung der Polarisationsebene bei Reflexion von radial gestellten Kugeln oder Röhren erklärt. Zu dieser Erklärung paßt aber nicht, daß die dünnsten Stellen der linsenförmigen Schwefeltropfen farbige Interferenzkurven parallel dem Rande zeigen. Es macht den Eindruck, als ob hier radiale Fasern mit positiver und negativer Doppelbrechung (oder positiver und negativer Dilatation) und optischer Achse parallel der Faserrichtung nebeneinander lägen.

Bei anderen elliptischen Linsen zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen verschoben sich die farbigen Ringe beim Einschieben eines Gipskeiles im Azimut 45° in allen Quadranten nach innen. Eine solche Linse bestand also aus einem einzigen Kristall. Aber über den Farbenringen lag ein aufrechtes schwarzes Kreuz mit den Armen im Azimut 0° und 90°, oder eine schwarze Linie parallel der großen Achse der Ellipse. In letzterem Fall lag bei einigen Linsen die große Achse der Ellipse im Azimut 0° oder 90°, bei anderen im Azimut + 45° oder – 45°.

Häufig lagen in den Sphärokristallen zahlreiche Linsen von 0,01 bis 0,0003 mm Durchmesser verteilt.

Dieselben Erscheinungen mit denselben Formen von Linsen, positiven und negativen Sphärokristallen, Schaumflocken und Dendriten mit eingelagerten Kristallen habe ich bei der Flockung und dem Eintrocknen wässeriger Schwefellösungen beobachtet und schon damals darauf hingewiesen, daß diese doppeltbrechenden Linsen aus Schaumkammern kompliziert aufgebaut wären (§ 79, Figg. 113, 114. Ann. d. Phys. **9**. p. 994. 1902).

Während die Glasfläche gleichmäßig mit den größeren flachen Flüssigkeitstropfen übersäet ist, fehlen dieselben in der Nähe der braunen Dendriten. Die Flüssigkeit ist über die Glasfläche nach einzelnen Stellen zusammengekrochen und hat hier die Dendriten gebildet.

Um die Dendriten liegt ein Hof mit kleineren klaren Flüssigkeitslinsen und darin gelagerten noch kleineren Linsen

mit Ringen oder Resten von Ringen aus einfachbrechender klarer Flüssigkeit, die zuweilen einen klaren Flüssigkeitstropfen einschließen (Figg. 240, 241, Taf. II). Daneben liegen sehr schmale Kreise, auf denen braune Pünktchen verteilt sind (Fig. 241, *e, f, g, h*, Taf. II).

Bei normaler Beleuchtung mit dem Opakilluminator erkennt man im reflektierten Licht in der Nähe der braunen Dendriten glänzende weiße Scheibchen von 0,02 bis 0,01 mm oder flache Linsen mit schönen Newtonschen Farbenringen parallel dem Rande. Diese glänzenden Stellen werden bei durchgehendem Lichte nicht wahrgenommen, liegen oft im Innern der flachen Tropfen oder der Ringe mit braunen Pünktchen, auch wohl in der Peripherie der Dendritenspitzen und sind einfach brechend.

Größere glänzende Stellen zeigen runde Löcher oder aufgelagerte Flüssigkeitslinsen. Die glänzenden Stellen in Figg. 240 und 241, Taf. II, sind schräg schraffiert.

Für Schwefeldampf, welcher auf einem dünnen Deckglas kondensiert, also weniger schnell abgekühlt wurde, als auf einem dicken Objektträger, zeigt Fig. 244, *a*, *c*, Taf. III, die Photographie eines Dendriten und seiner Umgebung im durchgehenden Licht ohne und mit gekreuzten Nicolschen Prismen, Fig. 244, *b*, Taf. III, dasselbe in normal reflektiertem Licht. Die Photographie von schneller abgekühltem Schwefeldampf auf einem dicken Objektträger kondensiert, bei normal reflektiertem Licht (Fig. 244, *d*, Taf. III), läßt deutlich die runden Löcher von 0,003 mm Durchmesser in den glänzenden Schichten erkennen.

Mit der Zeit nimmt die Anzahl der glänzenden Stellen ab, dieselben ändern sich und verschwinden teilweise ganz. Die stark lichtbrechende Masse, aus der sie bestehen (γ-Schwefel?), wandelt sich um. Auf Glasflächen mit frischen Diamantstrichen waren in der Nähe dieser Striche die glänzend reflektierenden Stellen besonders zahlreich.

Die weißen glänzenden Stellen rühren jedoch nicht von Verunreinigungen des unterkühlten flüssigen Schwefels durch das Glas der Unterlage her, da auch Schwefeldampf auf Quarz oder Quarzglas kondensiert, dieselben Erscheinungen zeigt, wie auf Glas kondensierter Schwefel.

Eine am Rand gezackte klare Linse von 0,02 mm auf Quarzglas erschien im normal reflektierten Licht von einem 0,015 mm breiten glänzenden Ringe und dieser wieder von einem Kranz kleinerer Flüssigkeitslinsen umgeben (Fig. 244, *e*, Taf. II). Der glänzende Ring war außen lichtschwächer und dünner als auf der Innenseite. Auf einer im reflektierten Licht glänzenden Leiste mit muschligem Bruch lagen parallele Schnüre sehr kleiner weißer Linsen und schwarze Pünktchen einfach brechender Substanz. Viele braune Dendriten mit eingelagerten doppeltbrechenden Kristallen schwammen auf einem Flüssigkeitstropfen von 0,08 mm. Andere ähnliche Dendriten waren von tröpfchenfreien Höfen umgeben. An einzelnen Stellen lagen braune fünfblättrige Sternblumen von 0,02 mm oder braune gewundene Kegel.

Bei Berührung mit Schwefelkohlenstoff blieben diese weißen Scheibchen, die größeren Flüssigkeitstropfen, die Kreise mit den braunen Pünktchen und häufig auch die Ringe mit klarer Flüssigkeit ungeändert, während die Sphärokristalle, die braunen Dendriten und die daran hängenden doppeltbrechenden Kristalle schnell gelöst wurden und verschwanden. Die in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Flüssigkeitströpfchen (von S_γ?) erstarrten bei Berührung mit Kristallsplittern von oktaedrischem α-Schwefel zu doppeltbrechenden Massen. An den Stellen der in Schwefelkohlenstoff gelösten Sphärokristalle lagen feine braune Kreise mit braunen Pünktchen von 0,002 bis 0,0003 mm, welche unregelmäßig begrenzte Flüssigkeitstropfen oder weiße Scheibchen oder ein Netzwerk weißer oder brauner Linien von 0,002 bis 0,0002 mm Breite umgaben. In den weißen Scheibchen ließen runde Löcher die Stellen erkennen, in welchen die Röhren oder zu Kugeln zerfallenen Röhren im Innern der größeren Flüssigkeitstropfen und Sphärokristalle die Unterlage berührt hatten. Fig. 244, *d*, Taf. III [Photographie].

Zuweilen blieben nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff noch negative Sphärokristalle II. Klasse sichtbar, oder es fehlten die klaren Flüssigkeitstropfen und es waren nur die glänzenden Scheibchen und Linsen und die braunen Kreisbogen mit eingelagerten Linsen sichtbar zurückgeblieben.

Bringt man auf die flachen unterkühlten Schwefeltröpfchen, welche sich aus Schwefeldampf hoher oder niederer Temperatur

auf einem Objektträger eben kondensiert haben, ein Tröpfchen Schwefelkohlenstoff, so sieht man mit dem Mikroskop an der Kuppe des verdampfenden Schwefelkohlenstoffs sich eine Reihe Luftblasen (atmosphärische Luft oder schweflige Säure?) ansammeln neben dünnen Flocken von unlöslichem Schwefel. Nach der vollständigen Verdampfung des Schwefelkohlenstoffs blieben dünne Schichten von doppeltbrechendem kristallisierten α-Schwefel und braune Kugeln oder Rippen von amorphem einfach brechendem Schwefel zurück.

Alle nicht in Schwefelkohlenstoff gelöste Substanz halte ich für flüssigen und festen γ-Schwefel, welcher Spuren schwefliger Säure enthalten kann.

Auf den in Schwefelkohlenstoff unlöslichen flachen Tropfen liegen wieder von Kreisbogen begrenzte kleinere Tropfen mit größerer Lichtbrechung als die Umgebung. Gelegentlich war auch eine runde braune Linse in Schwefelkohlenstoff unlöslich, welche mit gekreuzten Nicolschen Prismen ein dunkles Kreuz zeigte. Dieser Sphärokristall III. Klasse war sehr wenig durchsichtig.

Sphärokristalle II. und III. Klasse bestehen also ganz aus unlöslichem γ-Schwefel oder sind mit einer Haut von unlöslichem γ-Schwefel bekleidet.

Periodische Ausbreitung. Zwischen den Armen der braunen Dendriten, welche oft am Ende und in der Mitte kugelförmige Anschwellungen zeigen, liegt in der ersten Zeit nach der Kondensation des Schwefeldampfes klare einfach brechende Flüssigkeit B, die sich in Perioden von 2—5 Sek. bis zum Rande der Dendriten ausbreitet und dann wieder nach der Mitte zurückzieht (Fig. 240, x, y, Taf. II). Diese Pulsationen können tagelang dauern und rühren von periodischer Ausbreitung einer Flüssigheit C her, die sich an der Oberfläche der Flüssigkeit B bildet und zwischen den Dendritenarmen ausbreitet. Vermutlich ist diese Flüssigkeit B dadurch leicht beweglich, daß sie auf eine dünne Schicht ölartiger Flüssigkeit A aufgelagert und dadurch von der festen Glasfläche getrennt ist.

Nach 2 Jahren waren auf dem Objektträger mit kondensiertem Schwefeldampf nur noch wenige kleine weiße Scheibchen von amorphem S_γ im reflektierten Licht sichtbar. Die braunen Dendriten waren in Röhren mit Anschwellungen, Ein-

schnürungen, runden Köpfen und großen Schaumkammern umgewandelt, welche gewöhnlich mit gleich orientierten, seltener mit verschieden orientierten Kristallen von S_a gefüllt waren. Tafelförmige Kristalle an den Astspitzen waren nicht mehr sichtbar. Ebenso hatten sich die Sphärokristalle mit schwarzem Kreuz größtenteils in runde konvexe Linsen verwandelt, deren Oberfläche am Rande mit großen, in der Mitte mit kleinen kugelförmigen Schaumkammern besetzt war. Die Schaumkammern an der Oberfläche und im Innern waren mit doppeltbrechenden Kristallen von S_a gefüllt. Erschienen die Randschichten benachbarter Linsen ineinander geflossen, so waren alle Kristalle im Innern dieser Linsen mit rauher Oberfläche gleich orientiert. Zwischen den Linsen mit rauher Oberfläche lagen Linsen mit glatter Oberfläche, welche aus einem monoklinen doppeltbrechenden Kristall bestanden, und viele kleine Linsen aus einfach brechender (flüssiger?) Substanz.

Die beschriebenen Erscheinungen sind im wesentlichen dieselben, mögen die Schwefeldämpfe sich auf dicken oder dünnen kalten Glasplatten schneller oder langsamer kondensiert haben, bei Gegenwart von schwefliger Säure oder ohne diese, in gewöhnlicher Luft oder in ammoniakhaltiger Luft gelegen haben.

Die Form der in flüssigem überschmolzenen Schwefel abgeschiedenen ölartigen Schaumwände und sternförmigen Dendriten mit Ästen, in welchen wieder Anschwellungen, runde Köpfe und doppeltbrechende Kristalle entstehen, wechselte mit der Dicke der flüssigen Schwefelschicht und der Dicke der Tröpfchen, welche sich auf der Glasplatte abgesetzt hatten, wie bei den ähnlichen Gebilden aus verschieden dicken Schichten von Leimchromat, welches auf Glas oder Quecksilber eintrocknet (Ann. d. Phys. 13. p. 71. Fig. 175, *a*, *b*, *c*. § 130. 1904).

Die dünne Schwefelschicht, welche sich aus dem Dampf von brennendem Schwefel auf einer dicken Glasplatte kondensiert hatte, zeigte nach 9 Monaten noch dunkelbraune Dendriten wie Fig. 240, *x*, Taf. II, umgeben von einem Ringe mit Newtonschen Interferenzfarben und einem Kranz großer brauner Flecke. Der farbige Ring hatte innen 0,1 mm, außen 0,15 mm Durchmesser, innen 0,00007, außen 0,0008 mm Dicke.

Die braunen Flecke entluden ein Elektroskop, lösten sich in einem Tropfen Schwefelkohlenstoff unter Entwickelung vieler kleiner Gasblasen und unter periodischer Abscheidung zarter brauner Fäden, die ein Liniennetz von scharfen Kreisbogen bildeten, das zehnmal hintereinander erschien und wieder verschwand.

Theoretische Betrachtungen. Die Messungen der Oberflächenspannung (§ 189) zeigen, daß geschmolzener Schwefel an der Grenze mit Luft bei 250° ein Maximum der Oberflächenspannung hat und daß zwei allotrope Modifikationen des flüssigen Schwefels, γ- und δ-Schwefel, nebeneinander bestehen. Über die Oberflächenspannung des überschmolzenen Schwefels, der sich aus dem bei verschiedenen Temperaturen geschmolzenen Schwefel durch schnelle oder langsame Abkühlung bildet, liegen aber keine Messungen vor.

Ich halte die Flüssigkeit *B* der hohen Tropfen und die Flüssigkeit *A* der flachen Zonen für Lösungen von α- und β-Schwefel in überschmolzenem γ- und δ-Schwefel.

Die schneller gekühlten kleinen Tropfen blieben länger in flüssigem überschmolzenen Zustande als die langsamer gekühlten großen Tropfen, welche mehr α- und β-Schwefel enthalten, oder in welchen sich α- und β-Schwefel eher abscheiden als in den kleinen Tropfen.

Bei der Kondensation des Schwefeldampfes wurde die Flüssigkeit *A* der flachen Zonen schneller gekühlt als die Flüssigkeit *B* der hohen Tropfen. Die Flüssigkeit *A* enthält also weniger α- und β-Schwefel gelöst als die Flüssigkeit *B*. Da die Flüssigkeit *A* der flachen Zone den hohen Tropfen umgibt und in einem scharfen Rande mit einspringendem Winkel berührt, so hat die Flüssigkeit *B* eine andere größere Oberflächenspannung an der Grenze mit Luft als die Flüssigkeit *A*, d. h. die Oberflächenspannung der Lösungen von α- und β-Schwefel in überschmolzenem flüssigen γ- und δ-Schwefel ist um so kleiner, je weniger α- und β-Schwefel sie enthalten.

Aber diese Lösungen sind nicht beständig. Die Flüssigkeiten *A* und *B* ändern ihre Zusammensetzung, indem allmählich S_γ in S_δ, S_β, S_α übergeht, allgemein die höher stehenden allotropen Modifikationen in die niedriger stehenden übergehen, mit größerer Oberflächenspannung an der Grenze mit Luft.

Die Glasfläche, auf welcher sich der Schwefel kondensiert hat, bekleidet sich mit einer unsichtbaren Schicht von überschmolzenem γ- und δ-Schwefel. In und auf dieser unsichtbaren Flüssigkeitsschicht kriecht S_γ-reiche Flüssigkeit A und B nach den Stellen mit S_γ-ärmerer Flüssigkeit.

An diesen Stellen mit konzentrierteren Lösungen von niedriger stehenden Schwefelmodifikationen scheidet sich allmählich neue Flüssigkeit C von anderer Zusammensetzung als A und B aus.

Wie verdünnte und konzentrierte wässerige Lösungen desselben Salzes, haben auch verdünnte und konzentrierte Lösungen A, B und C von S_α und S_β in überschmolzenem S_γ und S_δ eine Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze. Konzentrierte Lösung C von S_δ, S_β, S_α in überschmolzenem Zustande scheidet sich in den Schwefeltropfen in dünnen klebrigen ölartigen Lamellen aus, welche unter dem Einfluß der Oberflächenspannung zu Röhren zusammenrollen, aus denen offene Schaumkammern mit aneinanderhängenden Schaumwänden (Fasern) entstehen. Später bilden diese Röhren allmählich Anschwellungen, zerfallen in eine Reihe Blasen oder aneinanderhängende Schaumwände, welche geschlossene Schaumkammern umschließen.

Die braunen in Schwefelkohlenstoff löslichen Dendriten sind Schaummassen mit offenen und geschlossenen Schaumkammern und aneinanderhängenden ölartigen braunen Schaumwänden, welche später in geschlossene Schaumkammern übergehen. Diese Schaumwände sind wahrscheinlich S_δ, S_β, S_α. Längs der Oberfläche dieser zusammenhängenden Schaumwände wandert infolge der Oberflächenspannung die Schwefellösung nach der Spitze der Dendritenäste und bildet hier die tafelförmigen monoklinen Schwefelkristalle aus S_δ.

Oxydation des überschmolzenen Schwefels. Die saure Reaktion von alten Schwefelflächen beweist, daß sich Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert. Dies zeigen auch meine alten Beobachtungen[3]) über die Stärke der elektrischen Diaphragmaströme, welche beim Strömen von Wasser durch

---

3) G. Quincke, Pogg. Ann. 110. p. 53—55. 1860.

Diaphragmen von frisch gepulvertem Schwefel mit der Zeit stetig abnehmen.

Ich habe auch mehrfach, wenn ich neben die auf Glas kondensierten überschmolzenen Schwefeltröpfchen verdünnte Calciumchloridlösung brachte, die Bildung von Gipskristallen beobachtet.

Amorpher S_γ scheint sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft leichter zu schwefliger Säure und Schwefelsäure zu oxydieren als S_α oder S_β, und S_α oder S_β um so leichter, je mehr S_γ ihm beigemischt oder in ihm aufgelöst ist.

Durch Belichtung wird die Oxydation des überschmolzenen S_γ beschleunigt (vgl. § 197). Die gebildete schweflige Säure wird von dem überschmolzenen Schwefel absorbiert, verkleinert dessen Oberflächenspannung an der Grenze mit Luft. SO_2-haltiger überschmolzener Schwefel breitet sich an der Oberfläche von SO_2-freiem Schwefel aus. Die oben (in § 196) beschriebene periodische Ausbreitung und das Zusammenfließen der überschmolzenen Schwefeltropfen bei Belichtung (vgl. unten § 197) rühren von Bildung von SO_2 und dadurch herbeigeführter Verkleinerung der Oberflächenspannung her.

Die Gegenwart von SO_2 scheint die Bildung von unlöslichem S_γ zu befördern. Hierfür sprechen auch die Versuche von Ch. Malus[4]) über den Einfluß der SO_2 auf die Viskosität des Schwefels.

Die bei normal reflektiertem Licht sichtbaren weißen Scheibchen und Ringe aus einfach brechender Flüssigkeit mit starker Lichtbrechung und die braunen Linien, Kreisbogen und Kreise mit eingelagerten braunen Pünktchen halte ich für SO_2-haltigen S_γ, da sie besonders am Rande der Flüssigkeitstropfen auftreten, wo die atmosphärische Luft kräftiger einwirkt.

Die *geschlossenen Schaumkammern können quellen und schrumpfen wie Leimgallerte.* Durch die flüssigen ölartigen Wände dieser Schaumkammern diffundiert die flüssige überschmolzene S_γ-reichere Schwefellösung zu den Stellen mit kleinerem Gehalt an S_γ und wird hier allmählich in S_α verwandelt. Im allgemeinen werden diese Stellen im Innern der

4) Ch. Malus, Ann. de chim. (7) **24.** p. 573. 1901.

geschlossenen Schaumkammern liegen und die Randkammern werden besonders schnell stark quellen, wie ich es auch gewöhnlich beobachtet habe. Die S_γ-reichere Flüssigkeit außerhalb der geschlossenen Schaumkammern scheidet stark lichtbrechenden, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen S_γ als sichtbare und unsichtbare Tröpfchen aus, setzt sich an der Glaswand fest und bildet die im reflektierten Licht glänzend weißen Scheiben. Die Schrumpfung wird auftreten, wenn außerhalb der geschlossenen Schaumkammern die Flüssigkeit mehr S_γ enthält als innerhalb. Mit der Quellung und Schrumpfung ist eine vorübergehende Dehnung und Kompression der Schaumwände aus stark klebriger Flüssigkeit verbunden, oder vorübergehende positive und negative Doppelbrechung. Diese vorübergehende Doppelbrechung wird eine dauernde, wenn die Wände in dilatiertem Zustande erstarren, ganz wie ich es früher bei Leimgallerte gefunden habe.

Über die genauere Zusammensetzung der ölartigen Flüssigkeiten *A*, *B*, *C*, der weißen glänzenden Scheibchen und der braunen Dendriten müssen weitere Untersuchungen entscheiden, und dabei berücksichtigen, wie weit kleine Mengen Fremdstoffe, Luft, SO_2 oder Alkali aus den Ritzen der Glasfläche die Erscheinungen der Flockung, periodischen Ausbreitung und Kristallbildung beeinflussen.

Geschichtliches. Bütschli[5]) hat Schwefeldampf auf einem Deckglas kondensiert und die Umwandlung der unterkühlten Tröpfchen von flüssigem Schwefel in doppeltbrechende Sphärokristalle und die Bildung von Kristalltäfelchen beschrieben. Nach Salomon[6]) gehören diese Täfelchen der zweiten monoklinen Modifikation des Schwefels an. Die Kristalle wuchsen dabei über die Oberfläche der Tropfen heraus und leiteten durch Berührung der Nachbartröpfchen in diesen die Kristallbildung ein. Nach Bütschli und Salomon verdampfen die überschmolzenen Schwefeltröpfchen bei gewöhnlicher Temperatur und rufen dadurch das kristallinische Auswachsen der schon erstarrten Tropfen hervor, wobei sich um letztere allmählich ein tröpfchenfreier Raum bildet.

5) O. Bütschli, Untersuchungen über Strukturen p. 134. Leipzig 1898; Zeitschr. f. Kristallogr. 31. p. 277. 1899.

6) W. Salomon, Zeitschr. f. Kristallogr. 30. p. 605. 1898.

Ich kann dieser Auffassung nicht zustimmen. Die Dampfspannung des überschmolzenen γ-Schwefels ist freilich viel größer als die des festen Schwefels und nicht viel kleiner als die des Wassers bei Zimmertemperatur. Aber die von mir beobachtete Bildung von Röhren und Schaumwänden in dem überschmolzenen Schwefel, sowie das Quellen und Schrumpfen der Schaumkammern, werden durch die Verdampfung nicht erklärt. Außerdem beweisen die klaren Randschichten, welche den überschmolzenen Schwefel umgeben, und die periodischen Zuckungen oder Ausbreitungserscheinungen, welche ich an diesen Randschichten beobachtet habe, das Vorhandensein von unmerklich dünnen Schichten flüssigen Schwefels auf der Glasfläche, in welchen der flüssige Schwefel nach den Kristallen hinkriecht und diese vergrößert. Die ähnliche Bildung von Schwefelkristallen, welche Bütschli statt in Luft unter Wasser und Glyzerin an den unterkühlten flüssigen Schwefeltropfen beobachtet hat, wird auch durch das Kriechen des Schwefels in den unmerklich dicken Flüssigkeitsschichten auf der Glasoberfläche erklärt.

§ 197. *Überschmolzene Schwefeltropfen bleiben zwei Jahre flüssig, fließen nach kurzer Belichtung zusammen und kristallisieren.* Ein hohler Glasfaden von 10×1 mm wurde mit wässeriger Lösung von Ammoniak gefüllt und neben einen anderen ähnlichen Glasfaden auf einen Objektträger gelegt, an welchem sich Schwefeldämpfe bei niedriger Temperatur in vielen kleinen Tröpfchen von 0,01 bis 0,02 mm Durchmesser kondensiert hatten. Der Objektträger hatte das Uhrglas mit dem verdampfenden Schwefel ganz bedeckt, so daß sich nur ein Minimum von schwefliger Säure gebildet hatte. Auf die beiden Glasfäden wurde ein Deckglas von 18×18 mm gelegt. Nach einer Stunde waren vor der Öffnung des Glasfadens mit Ammoniak die flüssigen Linsen zu doppeltbrechenden verschieden orientierten Kristallen erstarrt, welche aneinander hängende Schaumkammern von 0,001 mm erfüllten. Die einfach brechenden Flüssigkeitslinsen zeigten gelegentlich drei konzentrische dunkle Ringe, herrührend von der lamellaren Beugung des Lichtes in konzentrischen Schichten verschiedener Lichtbrechung. Die Flüssigkeitslinsen waren von einer niedrigen flüssigen Randschicht umgeben, lösten sich in Schwefelkohlen-

stoff unter Entwickelung von Gasblasen. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs blieben Kristalle von α-Schwefel und einfach brechende Linsen von amorphem Schwefel zurück. Der Glasfaden mit Ammoniak wurde nun entfernt und der Objektträger in einem dunklen Pappkasten vor Staub geschützt aufgehoben.

Nach 2 Jahren lagen im Mittelpunkt eines linsenfreien Hofes statt brauner Dendriten ein oder mehrere aneinander hängende große Kristalle von oktaedrischem α-Schwefel mit schönen ebenen Kristallflächen, denen man noch ansah, daß sie aus Kugeln oder Blasen an der Spitze oder der Mitte radialer Röhren oder Dendritenäste (wie Figg. 239, *s* oder 240, *x*, Taf. II) entstanden waren. Jede Blase hatte einen Kristall gegeben. In der Nähe der großen Kristalle lagen wenige das Licht stark reflektierende weiße Scheibchen von amorphem γ-Schwefel, in denen einige winzige doppeltbrechende Kristalle eingelagert waren.

Zahlreiche flache Linsen von 0,02 bis 0,04 mm Durchmesser in der Umgebung der linsenfreien Höfe zeigten zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen nicht das dunkle Kreuz der Sphärokristalle, wie flüssige oder erstarrte Gallerte. Die Oberfläche derselben war teils rauh und mit kleinen Kugelflächen bedeckt, teils glatt. Die Linsen mit rauher Oberfläche bestanden aus vielen verschieden orientierten Kristallen von S_α, die in aneinander hängenden Schaumkammern entstanden waren. Die Linsen mit glatter Oberfläche bestanden zum Teil aus einem festen doppeltbrechenden monoklinen Kristall. Sie zeigten in konvergentem Licht zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen farbige Kurven parallel dem Umfang, die bei einzelnen Linsen für bestimmte Lagen gegen den Polarisator von einem dunklen Streifen geschnitten wurden (Fig. 239, *r*, Taf. II).

Ein anderer Teil der Linsen mit glatter Oberfläche war einfach brechend und noch flüssig. Nach kurzer Belichtung durch die vom Mikroskopspiegel reflektierten Strahlen der Auerlampe zeigten mehrere in einer Reihe nebeneinander liegende Linsen plötzlich eine heftige Bewegung, wie bei einer plötzlichen Ausbreitung einer fremden Flüssigkeit an ihrer Oberfläche. Zwei benachbarte Tropfen flossen zu einem größeren Tropfen zusammen und verwandelten sich in eine Masse ver-

schieden orientierter fester doppeltbrechender Kristalle, in eine Linse mit rauher Oberfläche.

§ 198. *Dickere Schwefelschichten auf Glas bis zum Siedepunkt erhitzt, erstarren beim Erkalten mit wellenförmiger Oberfläche. Wirbel.* Hr. Dr. Zickendraht hat im Heidelberger physikalischen Institut oktaedrische Schwefelkristalle in einem Porzellantiegel, der mit einem Uhrglas bedeckt war, geschmolzen und längere Zeit gekocht. Nach langsamem Erkalten zeigte der auf dem Uhrglas kondensierte Dampf eine dünne Schwefelschicht mit mehreren Systemen konzentrischer Ringe oder Furchen.

Wurde der Schwefel längere Zeit in einem Uhrglase gekocht, welches mit einem Objektträger bedeckt war, so kondensierte sich der Schwefeldampf auf diesem zu einem großen zentralen Tropfen, der von kleineren Tröpfchen umgeben war. Beim Erkalten unter dem Polarisationsmikroskop bildeten sich um eine zentrale Stelle Ringe oder kreisförmige Furchen, wobei sich die Flüssigkeit um eine horizontale kreisförmige Wirbellinie als Achse drehte. Jede Umdrehung bildete einen Furchenring. Der Furchenabstand betrug innen 0,3 mm, bei den äußeren zuletzt entstandenen Furchen 0,024 mm (Fig. 245, Taf. III, Photographie).

Die Flüssigkeitstropfen am Rande erstarrten zu kleinen Kugeln, mit mehreren verschieden orientierten Kristallen im Innern, zu Sternen mit radialen Kristallen auf der Oberfläche von flüssigem Schwefel, und zu doppeltbrechenden Schaummassen mit eingeschlossenen Kristallen. Bei Berührung mit Kristallsplittern von α-Schwefel erstarrten manche Tropfen plötzlich, andere nur teilweise. Die flüssigen Kugeln und Tropfen enthielten also noch unsichtbare Schaumwände, welche die orientierte Kristallisation hinderten.

Bei anderen Präparaten lagen auf den Uhrgläsern viele konzentrische Ringe um zentrale Kugeln oder Ringe K von 1—1,6 mm Durchmesser, mit unzähligen doppeltbrechenden Kügelchen und Schaumwänden im Innern. Vom Zentrum der Ringe gingen radiale Fasern aus mit 0,03—0,3 mm Abstand. Zuweilen waren die radialen Fasern in eine Reihe Kugeln von 0,03—0,04 mm Durchmesser zerfallen. Mit linear polarisiertem Licht beleuchtet erschien ein Teil der Fasern dunkel

für Fasern normal zur Polarisationsebene, ein Teil dunkel für Fasern parallel der Polarisationsebene. Dieser normale und anormale Dichroismus verschwand aber bald wieder (vgl. unten § 202).

Nach 12 Stunden war die ganze Schwefelschicht fest und undurchsichtig. An der Grenze benachbarter Ringsysteme lagen Furchen in Form von geraden Linien und Kreisbogen, welche unter Winkeln von 120°, seltener unter anderen Winkeln zusammentrafen und die Schwefelschicht in einzelnen Abteilungen oder Kammern mit einem zentralen Kern *K* teilten. Die Abteilungen haben oft die Gestalt eines Sechseckes, Fünfeckes oder Viereckes, ähnlich den von de Heen[1]) und Rud. H. Weber[2]) beschriebenen elektrischen Staubfiguren. Ähnliche durch Furchen getrennte Abteilungen in dünnen Flüssigkeitsschichten von Alkohol und Gummiguttiwasser, welche durch Flüssigkeitswirbel entstanden waren, hat schon 1835 E. H. Weber[3]) beschrieben. Ich habe dieselben durch periodische Ausbreitung von Alkohol mit kleiner Oberflächenspannung an der Oberfläche von Gummiguttiwasser mit größerer Oberflächenspannung erklärt.[4])

Auch in den dünnen Schichten von flüssigem Schwefel entstehen die Abteilungen mit konzentrischen Ringen durch Wirbel im Innern der heißen klebrigen Flüssigkeit, welche m. E. durch periodisch wiederkehrende Ausbreitungen von wärmerer Flüssigkeit mit kleinerer Oberflächenspannung α auf der kälteren Flüssigkeitsoberfläche mit größerer Oberflächenspannung erzeugt werden. In § 189 wurde gezeigt, daß die Oberflächenspannung α des geschmolzenen Schwefels sehr bedeutend von 4,5 bis zu einem Maximum 12 mg/mm zunimmt, wenn die Temperatur vom Siedepunkt bis 250° sinkt.

Von einer zufällig (etwa durch Luftströmungen) heißeren Stelle *K* erfolgt eine Ausbreitung der Flüssigkeit mit kleinerem α radial nach allen Seiten. Die darunter liegende Schicht klebriger Flüssigkeit wird nach außen mitgerissen. Es ent-

1) P. de Heen, Bull. d. l'inst. d. Phys. de l'université de Liège (2) Prem. fasc. p. 589. 1900.

2) Rud. H. Weber, Ann. d. Phys. 6. p. 96. 1901.

3) E. H. Weber, Pogg. Ann. 94. p. 455, Taf. VII, Figg. 9—12. 1855.

4) G. Quincke, Wied. Ann. 35. p. 601. 1888.

steht eine kreisförmige Furche, umgeben von einem Wirbel mit horizontaler kreisförmiger Rotationsachse, welcher wärmere Flüssigkeit mit kleinerem α von unten nach oben reißt, nach der kälteren Oberfläche mit größerem α, und einen kreisförmigen Hügel bildet. Es entsteht eine neue Ausbreitung, ein neuer Wirbel, eine neue Furche und angrenzender Hügel und dies Spiel wiederholt sich viele Male. Bei gleicher Abkühlungsgeschwindigkeit werden die Ausbreitungen um so schwächer, Furche und Hügel um so schmäler, je langsamer α mit sinkender Temperatur zunimmt, je mehr sich die Temperatur 250° nähert. In der Tat zeigen die später entstandenen Ringe kleinere Breite und kleineren Abstand der Furchen, als die früher entstandenen. Bei Temperaturen unter 250° müßte sich die kältere Flüssigkeit auf der wärmeren Flüssigkeit ausbreiten. Durch die starke Viskosität des flüssigen Schwefels ist dann aber die Beweglichkeit und Wirbelbildung behindert.

Die kleinen schneller abgekühlten Schwefeltropfen am Rande der Glasplatten zeigten die schon in § 196 beschriebenen Erscheinungen.

§ 199. *Schwefel zwischen zwei Glasplatten geschmolzen und abgekühlt.* Läßt man geschmolzenen braunen Schwefel zwischen einem Objektträger und Deckglas unter einem Polarisationsmikroskop abkühlen, so erstarrt er zu Sphärokristallen III. Klasse, aus wenig durchsichtigem gelben Schwefel oder zu positiven oder negativen Sphärokristallen II. Klasse aus durchsichtigerem Schwefel. Beide verwandeln sich nach einiger Zeit in gelben oktaedrischen α-Schwefel.

An den zwischen Deckglas und Objektträger aus dünnflüssigem gelben Schwefel erstarrten Schwefelschichten beobachtet man zuweilen mit gekreuzten Nicolschen Prismen statt der Sphärokristalle III. Klasse mit aufrechtem dunklen Kreuz ein liegendendes dunkles Kreuz mit Armen im Azimut $\pm 45°$ oder *einen* dunklen Streifen im Azimut $\pm 45°$. Ein Sphärokristall III. Klasse mit liegendem Kreuz war in in einem Falle von einem positiven Sphärokristall II. Klasse in Form eines schmalen Ringes umgeben.

An Schwefelschichten, die bei 120° zwischen Deckglas und Objektträger geschmolzen waren, beobachtete ich mit ge-

kreuzten Nicolschen Prismen ellipsenähnliche Ringe, die von einem dunklen Kreuz oder dunklen hyperbelähnlichen Kurven geschnitten wurden, je nachdem die große Ellipsenachse im Azimut 0° oder 45° stand, ähnlich wie bei einer dünnen Platte aus Kalisalpeter.

Kristallisierter oktaedrischer Schwefel auf einem Objektträger bei höherer Temperatur geschmolzen und mit einem warmen Deckglas bedeckt, zeigt unter dem Mikroskop stets Luftblasen oder Hohlräume am Deckglas. Bei langsamer Abkühlung entstehen in der klaren Flüssigkeit zuweilen plötzlich runde Blasen, an deren Oberfläche sich eine dunkelbraune ölartige Flüssigkeit ausscheidet, welche an einer Seite der runden Blase einen Schlauch mit abgerundeten Enden bildet (Fig. 246, *a*, *b*, Taf. II). Dieser Schlauch wächst an dem der Blase abgewendeten Ende, krümmt sich oder bildet Schraubenwindungen. Zuweilen scheidet sich neben der klaren Blase in der klaren Flüssigkeit der braune Schlauch ab und krümmt sich, während die Blase kleiner wird. Nach kurzer Zeit, etwa 20 Sek., verschwinden die Hohlräume der runden Blase und des Schlauches wieder ganz oder zum größten Teile. Während des Abkühlens scheidet sich also in sehr kurzer Zeit aus der klaren Flüssigkeit eine braune ölartige Flüssigkeit aus, mit Oberflächenspannung an der Grenze mit Luft oder luftleerem Raum und an der Grenze mit der Mutterlauge. Die Viskosität dieser braunen Flüssigkeit nimmt mit sinkender Temperatur sehr schnell zu, da die dünne braune Haut unter dem Einfluß der Oberflächenspannung zuerst eine runde Blase und später, bei wenig niedrigerer Temperatur, einen zylindrischen Schlauch bildet. An der konkaven Seite des gekrümmten oder schraubenförmigen Schlauches war die Oberflächenspannung größer als an der konvexen Seite. Da die Schlauchwand verhältnismäßig dick war, viel dicker als die doppelte Wirkungsweite der Molekularkräfte, so muß der Grund der verschiedenen Oberflächenspannung nicht in der verschiedenen Dicke der Schlauchwand, sondern in der verschiedenen Zusammensetzung der Schlauchwand liegen. Die braune Schlauchwand besteht wahrscheinlich aus einer Lösung oder einem Gemisch von flüssigem δ-Schwefel in flüssigem γ-, β- und α-Schwefel mit verschiedenem Gehalt an amorphem γ-Schwefel an den verschiedenen Stellen.

Übrigens ist die braune Schlauchwand häufig auch nicht homogen und enthält wieder im Innern kleinere Schaumkammern mit Inhalt und Wänden von verschiedenem S_γ-Gehalt.[1])

Das Gesamtvolumen von Mutterlauge und brauner ölartiger Flüssigkeit ist durch die Ausscheidung letzterer kleiner geworden. Es hat sich plötzlich braune Flüssigkeit mit größerem spezifischen Gewicht gebildet, welche eine neue allotrope Modifikation des Schwefels S_δ enthält oder ist.

Ob die Hohlräume der Blasen und Schläuche im Augenblick des Entstehens luftleer sind oder auch kleine Mengen Gas enthalten, das später von Schwefel wieder aufgenommen wird, ist schwer zu entscheiden. Für die letztere Annahme sprechen die kleinen kugelförmigen Blasen, welche fortwährend in ausgekochtem Schwefel 10 Min. lang aufsteigen, wenn dieser in einem Probierrohr langsam abkühlt (vgl. § 192). Spuren schwefliger Säure, welche in geschmolzenem Schwefel löslich ist, sind bei den gegebenen Versuchsbedingungen nicht wahrscheinlich. Auch halte ich es nicht für ausgeschlossen, daß sich aus dem bei hoher Temperatur geschmolzenen flüssigen Schwefel bei der Abkühlung ein allotroper gasförmiger Schwefel abscheidet, der in heißem flüssigen Schwefel $(S_\gamma + S_\delta + S_\beta + S_\alpha)$ wie ein heterogenes Gas aufgelöst ist. Für diese Auffassung spricht auch die Beobachtung von **Malus**, der in dem bei 120° im Vakuum geschmolzenen Schwefel und 80 maliger Wiederholung des Versuches stets Gasblasen auftreten sah (§ 187).

Die braune ölartige Flüssigkeit scheidet sich häufig in kurzen Zwischenräumen oder periodisch ab, ist scheinbar leichter als die umgebende Flüssigkeit, steigt in dieser auf und bildet braune konzentrische Kreislinien oder radiale Fasern oder Röhren (dem kontrahierten Schlauch der Fig. 246, Taf. II, entsprechend) oder braune Netzwerke.

---

1) *Anm.* Ähnliche auf dieselbe Weise entstandene Formen oder Schaumkammern, eine runde hohle Blase mit daran hängendem geraden oder gewundenen Hohlzylinder oder Hohlkegel habe ich schon früher beobachtet bei den Niederschlagmembranen von Ölsäure und Alkalien (Myelinformen), (Wied. Ann. **53.** p. 612, Taf. VIII, Fig. 23—25. 1894); bei den Niederschlagmembranen von $CoCl_2$ und K_4FeCy_6 (§ 28. Wied. Ann. **7.** p. 659, Fig. 22, *b.* 1902); bei dem Gefrieren von salzhaltigem Wasser (§ 176. Ann. d. Phys. **18.** p. 36, Fig. 223, p. 42, Fig. 227, *m.* 1905).

Die feinen Kreislinien erscheinen bei den stärksten Vergrößerungen als aneinander hängende braune Schaumwände oder als ein Astwerk verzweigter Röhren von 0,003—0,006 mm Durchmesser mit braunen Wänden, hellerem Inhalt, kugelförmigen Anschwellungen und runden Köpfen oder Schraubenwindungen.

Oft bilden sich radiale Streifen und Fasern um eine runde hohle Blase, welche von den braunen Kreislinien normal geschnitten werden. Bei genügender Dicke der Schwefelschicht zwischen Deckglas und Objektträger sieht man diese radialen Fasern von innen nach außen wachsen. Die Flüssigkeit bildet am äußeren Rande der Fasern ein Netzwerk, welches aufsteigt, sich nach innen aufrollt und als braune Kreislinie liegen bleibt.[2]) Braune radiale Streifen und Kreislinien, welche in gelbliche oder bräunliche Schichten eingelagert sind, bilden gleichsam ein Spinnennetz von 1—3 mm Durchmesser (Fig. 247, *a*, *b*, Taf. II). Die Spinnennetze sind ähnlich den Spinnennetzen in Schwefellamellen, welche auf Quecksilber erstarrt sind (§ 191). Wo die radialen Fasern zweier benachbarter Spinnennetze zusammenstoßen, liegen braune Grenzlinien. Die Grenzlinien bilden meist Winkel von 120° miteinander und begrenzen sechseckige Spinnennetze. Jede Grenzlinie scheint von braunen Schaumwänden gebildet, welche aber nicht normal zur Glasfläche stehen und durch Zusammentreffen zweier Wirbel mit horizontalen kreisförmigen Wirbellinien entstanden sind.

Die Spinnennetze oder radialfaserigen Gebilde sind häufig dichroitisch und erscheinen mit linear polarisiertem Licht beleuchtet oder durch ein analysierendes Nicol sches Prisma betrachtet dunkel an den Stellen, wo die radialen Fasern normal zur Polarisationsebene des Polarisators oder Analysators liegen. Bei Drehung um 90° wurden die hellen Fasern undeutlich, gelb oder braun oder verschwinden (vgl. unten § 202).

In anderen Fällen fehlen die braunen konzentrischen Kreislinien. Die nebeneinander liegenden radialen Fasern wachsen nach außen mit halbkugelförmigen Köpfen, ähnlich wie die Eisfasern in Wasser, welches in flüssiger Luft schnell erstarrt

2) Ein ähnliches Netzwerk habe ich bei Einwirkung von $Na_2Cr_2O_7$ und $AgNO_3$ mit β-Leim beobachtet (§ 107. Ann. d. Phys. 11. p. 450. 1903).

(vgl. § 177). An den Stellen, wo die Köpfe benachbarter Systeme radialer Fasern zusammenstießen, entstanden braune gerade Linien oder Kreisbogen. Statt der Kreislinien können auch die braunen Radien des Spinnennetzes fehlen, oder die radialen Fasern können sehr dünn sein, 0,001—0,0002 mm Breite haben.

Die erstarrten Schwefelschichten zeigen häufig Sprünge an den Stellen der braunen radialen Streifen oder Kreislinien oder an den Stellen, wo sich sichtbare und unsichtbare Schaumwände brauner ölartiger Flüssigkeit mit Neigungswinkeln von 90°, 45° u. a. abgeschieden haben. Die ölartige braune Flüssigkeit kontrahiert sich beim Abkühlen und Erstarren anders als die Umgebung.

Die radialen Fasern und braunen Kreislinien begrenzen Schwefelbrocken mit rechten Winkeln. Beim Drehen des Objekttisches zwischen den gekreuzten Nicolschen Prismen erscheinen einzelne Brocken dunkel. Man erkennt dann, daß einzelne Fasern durch mehrere braune Kreislinien hindurchlaufen oder zwischen zwei Kreislinien abgebrochen und die Stücke gegeneinander verschoben sind. Die radialen Fasern sind also früher als die Kreislinien entstanden, ähnlich wie Fasern des Eises normal zur Oberfläche durch mehrere Gletscherkörner hindurchlaufen und also vor den Scheidewänden der Gletscherkörner entstanden sind.

Kristallisierter Schwefel wurde zwischen Deckglas und Objektträger bei niedriger Temperatur geschmolzen und mit der Deckglasseite auf eine dicke kalte Kupferplatte gelegt. In dieser schnell erkalteten dünnen Schwefelschicht lagen neben doppeltbrechenden Kristalllamellen breite Sphärokristalle III. Klasse mit dunklem Kreuz oder federartigen dunklen Bändern oder negative Sphärokristalle II. Klasse. Bei letzteren umgeben 10, 30 oder mehr radiale Fächer oder breite Fasern eine braune Kugel oder braun gesäumte Blase. Jedes Fach enthielt einen anders orientierten Schwefelkristall mit nahezu radialem Hauptschnitt (vgl. unten § 202).

Beim Aufwärmen verwandeln sich diese dünnen durchsichtigen Schwefelschichten, ohne zu einer klaren Flüssigkeit zu schmelzen, in eine undurchsichtige Schicht.

Bei leichtem Erwärmen schurren die zylindrischen und

kegelförmigen Röhren zu kugelförmigen Blasen und aneinander hängenden Schaumwänden mit Neigungswinkeln von 120°, 90° u. a. zusammen, indem mit steigender Temperatur die Fluidität (und Oberflächenspannung?) der braunen Flüssigkeit und des Inhalts der Schaumkammern zunimmt. Die Schaummassen mit radialen Fasern und unsichtbaren Schaumwänden gehen durch Kontraktion und Platzen der Schaumwände in größere Gletscherkörner über, wie man es bei Eis für Temperaturen nahe bei 0° beobachten kann. Fig. 248, *a*, Taf. IV [Photographie], zeigt links bei schwacher 10 facher Vergrößerung die ursprüngliche Schwefelschicht mit breiten farbigen Fächern, rechts oben den in Gletscherkörner umgewandelten Schwefel. Fig. 248, *b*, *c*, Taf. IV [Photographie], geben diesen umgewandelten Teil bei starker 120 facher Vergrößerung zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen und bei Beleuchtung mit natürlichem Licht. In den Schaumwänden hängen braune Voll- und Hohlkugeln oder Voll- und Hohllinsen, besonders an den Kanten, wo benachbarte Schaumwände zusammenstoßen.

Bei leichtem Erwärmen von kürzerer Dauer löst sich ein Teil der braunen Dendriten und man sieht an der Stelle der braunen Kreislinien und braunen radialen Fasern, welche im durchgehenden Licht klar hervortreten, mit normal reflektiertem Licht glänzende Kreislinien und glänzende radiale Fasern. Zuweilen verschwinden diese glänzenden Stellen nach einigen Tagen.

Nach starkem Erhitzen einer dünnen Schwefelschicht zwischen einer Konvexlinse von 80 cm Radius und einem Deckglas zeigten sich in der erkalteten Schicht braune Dendriten und glänzende Stellen (aus einfach brechender Substanz) im normal reflektierten Licht, hauptsächlich in der Nähe der Ränder der Schwefelschicht an den Stellen, wohin die an der freien Oberfläche des Schwefels gebildete schweflige Säure leicht gelangen konnte. Es scheint also ein Gehalt an SO_2 das Auftreten der braunen ölartigen Flüssigkeit, sowie der Dendriten und der stark lichtbrechenden und stark reflektierenden Substanz zu begünstigen.

In den großen Luftblasen einer Schwefelschicht zwischen Deckglas und Objektträger liegen häufig viele linsenförmige

Schwefeltröpfchen, deren Größe kontinuierlich von einer Seite der Luftblase nach der anderen abnimmt. Im Laufe der Zeit, nach Tagen und Monaten, erstarren zuerst die großen, zuletzt die kleinsten Linsen zu oktaedrischen Kristallen von α-Schwefel. Bei einem Präparat waren in 14 Tagen die größeren Tropfen von 0,035 mm Durchmesser erstarrt, die kleineren von 0,015 bis 0,005 mm Durchmesser noch flüssig.

§ 200. *Vergleichung der in § 193—198 beschriebenen Erscheinungen. Schaummassen mit offenen und geschlossenen Schaumkammern. Quellen und Schrumpfen geschlossener Schaumkammern. Doppeltbrechende Schaumwände.* Je höher man geschmolzenen Schwefel erhitzt und je schneller man ihn abkühlt, um so mehr S_γ enthält die unterkühlte Flüssigkeit, welche im allgemeinen ein Gemisch aller allotropen Modifikationen des Schwefels S_γ, S_δ, S_β, S_α ist. Mit der Zeit verwandeln sich die bei höherer Temperatur stabilen Modifikationen in die bei niederer Temperatur stabilen Modifikationen, schließlich also alle in S_α, aber um so langsamer, je größer die Oberfläche der unterkühlten Flüssigkeit im Vergleich zu ihrer Masse ist.

Der unterkühlte flüssige Schwefel wird mit der Zeit eine übersättigte Lösung einzelner Schwefelmodifikationen, und diese Zeit wächst, je größer die Oberfläche und je kleiner die Masse ist. Wahrscheinlich wechselt sie auch mit der Natur der Substanzen, welche seine Oberfläche berühren. Aus übersättigten Lösungen einer Schwefelmodifikation lagert sich diese durch Kontakt an schon ausgeschiedene Massen derselben Modifikation an.

Die flachen aus Schwefeldampf auf Glas kondensierten Tropfen oder Linsen sind zuerst S_γ-reiche Flüssigkeit. Dann trennen sich S_γ-reiche Flüssigkeit A und S_γ-arme Flüssigkeit B mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze und bilden eine niedrige ringförmige Randschicht aus Flüssigkeit A um einen höheren Tropfen in der Mitte aus Flüssigkeit B.

In den aus Schwefeldampf auf Glas kondensierten Flüssigkeitslinsen können statt zwei auch drei Flüssigkeiten $A\,B\,C$ mit verschiedenem Gehalt an S_γ, S_δ, S_β, S_α und Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze entstehen. Die ölartige klebrige Flüssigkeit C bildet, wenn sie in dünnen Schichten ausgeschieden

wird, Zylinder, Kegel, Kugelflächen, welche geschlossene, mit Flüssigkeit *A* oder *B* gefüllte Schaumkammern begrenzen. Oder die Röhren aus Flüssigkeit *C* bilden Tannenbäume oder ein System zusammenhängender Röhren oder offene Schaumkammern, durch welche Flüssigkeit *A* oder *B* hindurchströmen kann. Aus offenen und geschlossenen Schaumkammern mit Wänden aus Flüssigkeit *C* bestehen die braunen Dendriten inmitten der linsenfreien Höfe (§ 196).

Die relative Menge und die Zusammensetzung der Flüssigkeiten *ABC* und ihr Gehalt an den verschiedenen Schwefelarten sind nicht konstant, sondern wechseln mit Höhe und Dauer der Erhitzung, Abkühlungsgeschwindigkeit, Dauer des überschmolzenen flüssigen Zustandes, mit der Masse, Oberfläche und Umgebung der Teilchen aus Flüssigkeit *ABC*. Leider gibt es bis jetzt kein Mittel, die kleinen Teilchen der Flüssigkeiten *ABC* voneinander zu trennen und ihren Gehalt von $S_\gamma S_\delta S_\beta S_\alpha$ in jeder einzelnen zu bestimmen.

Schweben viele kleine Tröpfchen von S_γ-reicher Flüssigkeit *A* in der S_γ-armen Flüssigkeit *B*, so hat man eine trübe Lösung, aus der die schwereren Flüssigkeitstropfen *A* zu Boden sinken, zusammenfließen, sich am Glase festsetzen und die das Licht stark reflektierenden weißen Scheiben oder Linsen (Figg. 240, *a*, *b*; 241, *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *k*, Taf. II; 244, *a*, Taf. III) bilden, welche in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Überschmolzener flüssiger amorpher Schwefel S_γ scheint ein größeres spezifisches Gewicht als der amorphe feste Schwefel zu haben, und beim Erstarren sich auszudehnen, wie Wasser. Dafür spricht auch die konvexe Unterseite der Schwefeltropfen, welche bei hoher Temperatur geschmolzen und auf Quecksilber schnell erstarrt sind (§ 191).

Beim Abkühlen des zu hoher Temperatur erhitzten Schwefels erscheinen zwei Arten braunen Schwefels, von denen die eine in Schwefelkohlenstoff unlöslich, die andere löslich ist.

Aus der ersten in Schwefelkohlenstoff unlöslichen braunen Art bestehen die dunkelbraunen mit Tröpfchen besetzten geraden Linien, Kreisbogen und Kreise (Figg. 240, *e*, 241, *e*, *f*, *g*, *h*, Taf. II). Sie sind erstarrter amorpher Schwefel S_γ und enthalten wahrscheinlich SO_2, da sie sich am Rande der flüssigen Tropfen von unlöslichem S_γ bilden. Die von Frankenheim

beobachteten schwarzen Körner (§ 187) bestanden wahrscheinlich aus derselben Substanz.

Zu der zweiten in Schwefelkohlenstoff löslichen braunen S_δ-reichen Schwefelart rechne ich die braunen runden Blasen und Hohlzylinder, welche sich in dem bei hoher Temperatur zwischen zwei Glasplatten geschmolzenen Schwefel bei der Abkühlung unter Kontraktion plötzlich abscheiden (Fig. 246, *a*, *b*, Taf. II); die braunen gewundenen Bänder (Trichiten) mit Tannenbäumen in dem zwischen Glasplatten schnell erkalteten kochenden Schwefel (Fig. 238, *a*, *b*, Taf. II); die braunen Leisten mit negativer Doppelbrechung (Fig. 239, *b*, Taf. II); die braunen Bänder, welche aus den auf Glas aus Schwefeldampf kondensierten flüssigen Schwefeltropfen herauswachsen (Fig. 239, *g*, Taf. II) und die braunen Dendriten mit 5 bis 6 von einer Kernblase ausgehenden Ästen. Ich habe freilich bis jetzt nur bei diesen letzteren die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff direkt nachweisen können. Diese Dendriten gleichen den Bändern mit Tannenbäumen, deren Seitenäste runde Kuppen haben und normal zum Hauptstamm stehen. Die Dendriten sind steife Gallerte mit offenen und geschlossenen Schaumkammern, deren Wände ganz oder größtenteils aus festem oder sehr klebrigem in Schwefelkohlenstoff löslichen S_δ bestehen. Die Schaumkammern sind mit Flüssigkeit gefüllt, welche alle in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefelmodifikationen enthalten kann. In den offenen Schaumkammern kann die Flüssigkeit bis zur Spitze der Dendritenäste aufsteigen, und hier die tafelförmigen monoklinen Kristalle zweiter Art (aus S_δ?) bilden. Die höheren allotropen Schwefelmodifikationen gehen im Laufe der Zeit in niedrigere über, die Schaumwände platzen und wandeln sich um, es entstehen geschlossene Schaumkammern, ähnlich den 6 armigen Sternen (Fig. 239, *s*, Taf. II), in welchen die Flüssigkeit schließlich zu verschieden orientierten Kristallen von S_α erstarrt.

Da die in Schwefelkohlenstoff unlöslichen ölartigen Tröpfchen größerer Lichtbrechung, welche an der Oberfläche des flüssigen überschmolzenen Schwefels schwimmen, aus S_γ bestehen und am Rande Zacken und eine feste Haut bilden, so muß man annehmen, daß der überschmolzene S_γ durch Oxydation an der Luft SO_2 bildet und diese SO_2 das Erstarren des flüssigen überschmolzenen Schwefels begünstigt.

Belichtung beschleunigt die Bildung von SO_2. Der SO_2-haltige Schwefel hat eine kleinere Oberflächenspannung an der Grenze mit Luft, als der SO_2-freie und breitet sich auf der SO_2-freien Flüssigkeit aus. Diese Bildung und Ausbreitung von SO_2-haltigem flüssigen Schwefel kann in kurzen Zwischenräumen oder periodisch erfolgen, die darunter liegende Flüssigkeitsschicht mitreißen oder vom Glase abrollen und nach den SO_2-freien Stellen hinführen, ähnlich wie ein Tropfen Alkohol eine dünne Wasserschicht von einer Glasfläche abrollt und nach außen treibt.

Besteht die Flüssigkeitsschicht auf dem Glase aus einer am Glase haftenden klebrigen Flüssigkeit *A* und einer darüber liegenden wenig klebrigen Flüssigkeit *B*, so wird letztere allein durch die Ausbreitung fortgeführt, und es bleiben schließlich nur Tropfen von unlöslichem amorphen S_γ als stark Licht reflektierende weiße Scheibchen zurück. Diese werden allmählich kleiner, indem sie in niedriger stehende Schwefelmodifikationen übergehen und zu den S_γ-ärmeren Schwefeltropfen fortgeführt werden.

Sind zwei Flüssigkeiten *A* und *B* von verschiedener Zusammensetzung durch eine dünne Lamelle aus ölartiger Flüssigkeit *C* voneinander getrennt, so wird ein Teil der Flüssigkeit *A*, welcher in Flüssigkeit *C* löslich ist, nach *B* diffundieren und um so schneller diffundieren, je dünner die Lamelle *C*, und je verschiedener die Zusammensetzung der Flüssigkeiten *A* und *B* ist. Geschlossene Schaumkammern mit Wänden aus Flüssigkeit *C* könneen quellen oder schrumpfen, je nachdem sie mit Flüssigkeit *B* oder *A* gefällt sind. Die Versuche zeigen, daß *A* S_γ-reiche, *B* S_γ-arme Flüssigkeit ist, und die Flüssigkeit *C* S_δ enthalten kann. Liegen in einer Linse aus flüssigem Schwefel viele mit Flüssigkeit *B* gefüllte geschlossene Schaumkammern nebeneinander in Flüssigkeit *A*, so quellen die Schaumkammern am äußeren Rande schneller als im Innern.

In dem diffundierten Teile der Flüssigkeit *A* scheinen nach dem Durchgang durch die Schaumwand aus Flüssigkeit *C* durch Berührung mit S_γ-armer Flüssigkeit *B* höherstehende Schwefelmodifikationen in niedriger stehende umgewandelt zu werden.

Die Flüssigkeit *C* der Schaumwände braucht nicht homogen

zu bleiben, sondern kann in ihrem Innern wieder heterogene ölartige Flüssigkeit abscheiden und neue Schaumkammern bilden.

Beim Quellen und Schrumpfen der Schaumkammern werden die Wände aus sehr klebriger Flüssigkeit *C* gedehnt und komprimiert und dabei vorübergehend positiv und negativ doppeltbrechend.

Der Inhalt der Schaumkammern kann sich in feste oktaedrische Kristalle und eine Mutterlauge scheiden, die ein Gemisch mehrerer allotroper Schwefelmodifikationen ist und nach längerer Zeit auch in S_α übergeht. Ist der flüssige S_α im Augenblick des Kristallisierens von dem benachbarten alten schon festen S_α-Kristallen durch eine heterogene ölartige Flüssigkeitshaut oder Fremdschicht getrennt — welche sehr dünn und unsichtbar sein kann —, so können die neuen Kristalle beliebig orientiert sein. Wird die klebrige Fremdschicht *C* oder die Wand der Schaumkammer bei der mit dem Erstarren verbundenen Formänderung durchbrochen, so wird dadurch die Kristallisation des flüssigen Inhalts der Nachbarkammer eingeleitet, der neue Kristall ist ebenso orientiert, wie der alte.

Sehr interessant sind die 6armigen Sterne (Fig. 239, *d*, Taf. II), Röhren mit kugelförmigen Anschwellungen und runden Köpfen, welche strahlenförmig eine kleine Kernblase umgeben, radial in der Luft in die Höhe wachsen, und aus einfach brechender Substanz bestehen. Die Schaumkammern, Kernblase und Äste, müssen eine Hülle von sehr klebriger ölartiger Flüssigkeit haben, welche sich dehnt ohne zu brechen, während am Fuße der Äste in einer dünnen unsichtbaren, das Glas bedeckenden Flüssigkeitsschicht neue Flüssigkeit zuströmt und das Volumen der röhrenförmigen Schaumkammer vergrößert. In der Röhrenwand können wieder kleinere Schaumkammern liegen oder ein Gerüst von Schaumwänden aus sehr klebriger oder erstarrter Flüssigkeit.

Da die dünne Lamelle aus ölartiger Flüssigkeit, welche die Äste bekleidet, sich normal an die Oberfläche der Kernblase angesetzt hat, so muß die Kernblase gleichzeitig eine Haut aus erstarrter oder wenigstens sehr klebriger Flüssigkeit gehabt haben. Ist die Hülle der Kernblase starr ge-

blieben, so müssen Risse in der festen Haut der Kernblase der zuströmenden Flüssigkeit den Eintritt in den Fuß der langen Schaumkammer gestatten und wie ein Ventil wirken, das sich nach dem Innern der langen Schaumkammer öffnet. Besteht die Hülle der Kernblase aus einer dünnen Haut ölartiger Flüssigkeit, so würde durch diese Haut ein Bestandteil von S_γ-haltiger Schwefellösung A in das Innere der langen Schaumkammer diffundieren können. Die flüssige Hülle der Kernblase wird durch die Volumenzunahme im Innern der langen Schaumkammer nach außen gegen die Glasfläche gedrückt, die Kernblase selbst verschwindet und am flüssigen Umfang des Fußes der Schaumkammer dauert der Diffusionsstrom fort. Die Äste werden nicht mehr wachsen, wenn die äußere Hülle erstarrt, vielleicht durch Bildung und Absorption von SO_2, oder wenn die unsichtbare Flüssigkeitsschicht auf der Glasfläche erschöpft ist. Die ölartige Haut der langen Schaumkammer kann kugelförmige Anschwellungen bilden und der Inhalt zu oktaedrischen Kristallen von S_α erstarren. Die in § 197 beschriebenen, wie Zweige aneinander hängenden oktaedrischen Schwefelkristalle, von ähnlicher Form wie die braunen Dendriten in § 196, sind auf diese Weise entstanden.

Scheiden sich durch Kontakt mit schon vorhandenen Kristallen oktaedrische Kristalle im Mittelpunkt K der linsenfreien Höfe oder Kristalle von S_δ an der Spitze der braunen Dendriten mit offenen Schaumkammern aus, so kann in der unsichtbaren Flüssigkeitsschicht auf der Glasfläche neue Flüssigkeit nachströmen und neue Kristalle bilden. Es ist ähnlich wie bei dem Kriechen einer Salzlösung von einem zentralen Tropfen auf einer Glasfläche zu einem Kreise schon gebildeter Kristalle.[1])

Statt der Sterne mit wenigen Armen entstehen in dünnen Schichten von überschmolzenem Schwefel Sphärokristalle oder Sterne mit vielen Armen, vielen radialen Schaumkammern, ähnlich wie dicke Schichten Leimlösung auf Quecksilber zu Lamellen mit wenig Falten, dünne Schichten Leimlösung zu Lamellen mit vielen Falten eintrocknen. Die radialen Schaumkammern können quellen oder schrumpfen, ihre Wände aus

---

1) G. Quincke, Wied. Ann. 2. p. 176. 1877.

sehr klebriger Flüssigkeit C werden dilatiert und vorübergehend doppeltbrechend mit optischer Achse parallel dem Radius. Diese Sphärokristalle können in Schwefelkohlenstoff unlöslich sein, wenn die Schaumwände aus Flüssigkeit C mit unlöslichem S_γ bedeckt sind, oder daraus bestehen, und der in Schwefelkohlenstoff lösliche Inhalt der Schaumkammer durch die Hülle vor Auflösung geschützt ist.

§ 201. *Entstehung der Sphärokristalle I., II. und III. Klasse.* Bei der Abkühlung dicker Schwefelschichten hoher Temperatur auf gewöhnliche Temperatur scheidet sich braune ölartige klebrige Flüssigkeit, S_δ-haltige Schwefellösung in Hohlzylindern oder Hohlkugeln aus (Fig. 246, *a*, *b*, Taf. II), welche einen luftleeren oder luftverdünnten Raum umschließen, der in kurzer Zeit, etwa in 20 Sek., verschwindet oder kleiner wird. Die klebrige Flüssigkeit wird also radial von außen nach innen gedrückt und vorübergehend negativ doppeltbrechend werden, mit optischer Achse $\neq$ dem Radius, wenn die braune Flüssigkeit sich verhält wie Glas, Leimgallerte und die Mehrzahl der Stoffe. Geht die Ausscheidung der braunen Flüssigkeit von einer Stelle K aus, so entstehen viele radiale braune Hohl- und Vollzylinder oder radiale Fasern nebeneinander und es bildet sich ein positiver Sphärokristall II. Klasse mit optischer Achse $\neq$ der Faserrichtung. Die Fasern sind um so zahlreicher und feiner, je schneller sich die braune ölartige Flüssigkeit ausscheidet und je dünner die Schwefelschicht ist. Die Fasern können noch eben sichtbar oder unsichtbar sein. Der Druck, welcher auf die Außenseite der Fasern vorübergehend in radialer Richtung ausgeübt wird und die Größe der Doppelbrechung sind um so kleiner, und das Abklingen der Doppelbrechung um so langsamer, je dünner die Schwefelschicht, je näher die feste Glaswand und je klebriger die Flüssigkeit in der Nähe der ausgeschiedenen Fasern ist.

Die Ausscheidung der braunen Fasern von ölartiger klebriger Flüssigkeit erfolgt aus der mit S_δ übersättigten Schwefellösung in kurzen Zwischenräumen oder periodisch. Dabei treten in kurzen Zwischenräumen Wirbel mit einem horizontalen Kreise als Wirbellinie oder Rotationsachse auf. Der durch Oberflächenspannung verdickte Kopf der braunen Fasern übt auf die hinter ihm liegenden Teile der klebrigen

Faser bei der Rotation bald eine Zugkraft, bald eine Druckkraft aus und erzeugt dadurch eine vorübergehende negative oder positive Doppelbrechung mit optischer Achse ⫩ dem Zylinderradius der Faser.

Bei dem Wachsen der braunen Fasern staut sich die Flüssigkeit vor den Faserköpfen, hindert das Fortschreiten, übt einen Druck auf die wachsenden Fasern in ihrer Längsrichtung aus und erzeugt in der klebrigen Flüssigkeit der Fasern vorübergehend eine negative Doppelbrechung mit optischer Achse parallel der Faserrichtung. Dieser Druck wird besonders stark, wenn die von verschiedenen Kernen *K* ausgehenden Fasern aufeinander treffen.

Endlich können bei der Abkühlung durch die verschiedenen Dichtigkeitsänderungen der verschiedenen nebeneinander liegenden Schwefellösungen Spannungen oder Druckkräfte und dadurch vorübergehende positive oder negative Doppelbrechung in den klebrigen Flüssigkeiten auftreten.

Außerdem kann sich klebrige ölartige Flüssigkeit *C* in dem überschmolzenen Schwefel (normal zur Oberfläche oder normal zur Oberfläche einer zuerst entstandenen Kernblase) in sehr dünnen Lamellen ausscheiden, welche zu Zylindern oder Kegeln zusammenrollen, zu geschlossenen langgestreckten Schaumkammern oder Fasern, welche mit überschmolzenem Schwefel gefüllt sind, quellen oder schrumpfen, die klebrigen Schaumwände dehnen oder quetschen, und vorübergehend positiv oder negativ doppeltbrechend machen können, mit optischer Achse ⫩ der Faserrichtung.

Es entstehen also neben-, über- und hintereinander (massive und hohle) Fasern mit positiver und negativer Doppelbrechung und optischer Achse parallel der Faserrichtung. Je nachdem die Doppelbrechung der ersten oder letzten überwiegt, entsteht ein positiver oder negativer Sphärokristall II. Klasse mit optischer Achse ⫩ der Faserrichtung. Sind gleich viel Fasern mit positiver und negativer Doppelbrechung vorhanden, so entsteht ein Sphärokristall III. Klasse mit indifferenter Doppelbrechung, dessen Fasern alle zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen im Azimut 0° und 90° dunkel erscheinen, aber die Interferenzfarbe einer gleichzeitig eingeschalteten Kristallplatte teils erhöhen, teils erniedrigen und auslöschen.

Statt von einem Kerne K kann die Faserbildung von vielen am Rande nebeneinander liegenden Kernen K nach innen fortschreiten, und statt vieler radialer Fasern können viele parallele Fasern neben- und übereinander entstehen oder eine Schwefelschicht mit positiver oder negativer Doppelbrechung und optischer Achse normal zum Rande oder mit indifferenter Doppelbrechung.

Beim Quellen oder Schrumpfen von linsenförmiger flüssiger Schwefelgallerte oder Schaummassen mit geschlossenen langgestreckten nebeneinander liegenden Schaumkammern und Wänden aus sehr klebriger Flüssigkeit C werden diese Wände vorübergehend gedehnt oder gequetscht, vorübergehend positiv oder negativ doppeltbrechend werden mit optischer Achse $\mp$ dem Linsenradius und dadurch ebenfalls einen positiven oder negativen Sphärokristall II. Klasse bilden. Wie bei Leimgallerte muß die Geschwindigkeit des Quellens oder Schrumpfens die Größe der gleichzeitig an verschiedenen Stellen der Gallerte auftretenden vorübergehenden positiven und negativen Doppelbrechung bestimmen (vgl. § 169, Ann. d. Phys. **15**. p. 46ff. 1904).

Je nachdem der Schwefel vor seiner Abkühlung zu hoher oder niederer Temperatur erhitzt war und schnell oder langsam abgekühlt wurde, haben die Flüssigkeit C der Wände und die Flüssigkeit B im Innern der Schaumkammern verschiedene Zusammensetzung und enthalten im allgemeinen alle vier allotropen Schwefelmodifikationen, aber einzelne in überwiegender, andere in sehr geringer Menge. So wird nach hoher Erhitzung die Flüssigkeit C viel S_δ und S_γ und die Flüssigkeit B viel S_β und S_α, nach geringer Erhitzung die Flüssigkeit C wenig S_δ und S_γ, die Flüssigkeit B viel S_α enthalten.

Der S_α-reiche Inhalt dieser Schaumkammern kann oktaedrische Kristalle in flüssiger Mutterlauge bilden. Bei ähnlicher Gestalt können diese kleinen festen Kristalle der verschiedenen nebeneinander liegenden Schaumkammern an der Innenseite der ölartigen Schaumwand anhängen, darauf fortschwimmen und in ähnlicher Lage haften bleiben, so daß sie in den verschiedenen Schaumkammern ähnlich zum Linsenradius orientiert sind. An diese kleinen Kristalle lagert sich

später neue Kristallmasse in orientierter Lage an und schließlich liegt in jeder Schaumkammer ein größerer Kristall mit Hauptschnitt ⫲ dem Linsenradius (Fig. 239, *h*, *i*, *m*, Taf. II). Es ist ein Sphärokristall I. Klasse entstanden. Es ist ähnlich wie bei der Bildung des Seeeises, wo ein Schneestern auf die Oberfläche des überkalteten Wassers fällt und durch Kontakt die Ausbildung gleich orientierter Eiskristalle einleitet mit optischer Achse normal zur Wasseroberfläche (§ 181, Ann. d. Phys. 18. p. 55. 1905).

Enthalten die Schaumkammern bei höherer Temperatur S_β-reiche Schwefellösung, so werden in ähnlicher Weise die zuerst ausgeschiedenen kleinen prismatischen Kristalle von S_β an den ölartigen Schaumwänden fortschwimmen, in den nebeneinander liegenden radialen Schaumkammern sich in ähnlicher Lage zum Linsenradius festsetzen und die zum Linsenradius ähnlich orientierte Kristallisation einleiten. Es entsteht ein Sphärokristall I. Klasse mit prismatischen Schwefelkristallen.

§ 202. *Dichroitische Schwefelschichten. Polarisierende Fasergitter mit normaler und anormaler Absorption.* W. Salomon[1]) und R. Brauns[2]) haben Pleochroismus und Dichroismus an den aus überschmolzenem flüssigen Schwefel gebildeten Kristalltäfelchen beobachtet. Letzterer fand auch den konzentrisch schaligen Schwefel in dickeren Schichten dichroitisch; farblos, wenn die Schwingungsrichtung des Polarisators der radialen Richtung parallel geht, gelbbraun senkrecht dazu.

Ich habe überschmolzene Schwefelschichten mit feinen Fasern bei Beleuchtung mit linear polarisiertem Lichte (ohne Analysator) dunkel gesehen mit Fasern ⊥ oder ⫲ der Polarisationsebene. Sie erschienen hell bei Drehung um 90°. Die Erscheinungen blieben dieselben, wenn das polarisierende Nicolsche Prisma statt vor die Schwefelschicht, zwischen Schwefelschicht und Auge gebracht wurde.

Die feinen radialen Fasern eines dichroitischen Sphärokristalles III. Klasse oder die feinen parallelen Fasern am Rande einer dünnen Schwefelschicht zwischen Deckglas und Objektträger bilden neben- und übereinander liegende Beugungs-

1) W. Salomon, Zeitschr. f. Krist. 30. p. 606. 1899.
2) R. Brauns, N. Jahrb. f. Min. 13. p. 61, 69. 1900.

gitter mit durchsichtigen Stäben von verschiedener Dicke und verschiedenem Abstand. Nahe derselben Stelle einer Schwefelschicht wird man von einer bestimmten mittleren Dicke, ähnlicher Beschaffenheit und mittlerem Abstand der Fasern oder Gitterstäbe sprechen können. Die Fasern können sehr dünn und selbst bei stärkster Vergrößerung unsichtbar sein. Diese Fasergitter können unter gewissen Bedingungen durchgehendes Licht, ⊥ oder ∥ zur Faserrichtung polarisiert, schwächen oder absorbieren. Ich werde dies entgegengesetzte Verhalten der Kürze wegen *normale oder anormale Absorption des polarisierten Lichtes* nennen, ohne dadurch zu entscheiden, ob es sich um eine wirkliche Absorption des Lichtes handelt.

Die Absorption kann für verschiedene Farben verschieden stark sein. Ein Fasergitter in einer dünnen Schwefelschicht kann ähnliche Erscheinungen zeigen wie eine Turmalinplatte oder andere dichroitische Kristalle, und kann wie eine Turmalinplatte als Polarisator für linear polarisiertes Licht dienen.

Gitter mit normaler oder anormaler Absorption oder polarisierende Gitter mit normaler oder anormaler Polarisation erscheinen dunkel für Fasern ⊥ oder ∥ der Polarisationsebene des beleuchtenden Lichtes.

Die Schwefelschichten konnten bei 120°, 160° oder höheren Temperaturen bis 448° geschmolzen, langsam oder schnell abgekühlt sein, indem man das Deckglas über dem geschmolzenen Schwefel mit einer auf 0° abgekühlten Kupferplatte in Berührung brachte. Die Absorption des Lichtes durch die radialen Gitter war um so vollkommener, je dicker die Schwefelschicht war. Sie war auch wahrzunehmen, wenn die dünnen Fasern von 0,0005 bis 0,0002 mm Dicke teilweise schon in kleine runde Kugeln oder Blasen zerfallen waren. Rotes und blaues Licht wurde häufig in ähnlicher Weise von dem Fasergitter absorbiert; um so mehr, je feiner die Fasern waren. Gelegentlich war die Absorption für Blau stärker als für Rot. An einzelnen Stellen war normale Absorption im durchgehenden und im senkrecht reflektierten Licht wahrzunehmen, an anderen Schichten nur im durchgehenden Licht. Zuweilen blieben die Schwefelschichten monate- oder jahrelang dichroitisch. In anderen Fällen hatten sie schon nach wenigen Tagen diese Eigenschaft verloren und waren in α-Schwefel übergegangen.

Die aus kochendem Schwefel zwischen zwei Spiegelglasstreifen schnell abgekühlte dünne Schicht zeigte Spinnennetze mit braunen Kreislinien und feinen radialen Fasern von 0,001 mm Breite (§ 195). Die Fasern zeigten normale Absorption des polarisierten Lichtes. An anderen Stellen sah ich Fasern von 0,02 mm Dicke mit anormaler Absorption. Bei stärkster Vergrößerung konnte ich dann gelegentlich ein zweites feineres Fasernsystem normal zu den gröberen Fasern erkennen.

In Fig. 249, *a*, *b*, Taf. V [Photographie] sind Sphärokristalle in 75 facher Vergrößerung mit radialen Fasern und normaler Absorption des polarisierten Lichtes in einer Schwefelschicht von 0,06 mm Dicke abgebildet für zwei zueinander senkrechte Lagen des Polarisators, dessen Polarisationsebene durch den Strich mit zwei Punkten bezeichnet ist. Die radialen Fasern hatten eine Dicke von 0,0005 mm oder waren unsichtbar. In der flüssigen braunen Schwefelschicht hatte sich bei der Abkühlung plötzlich ein Loch, eine kleine runde Blase mit dunkelbrauner Oberfläche (analog der Fig. 246, Taf. II ohne den zylindrischen Ansatz) gebildet, die nach kurzer Zeit wieder verschwand.

Die Figg. 250, *a—d*, Taf. V [Photographie] zeigen Fasern mit normaler und anormaler Absorption nebeneinander. In einer bei 163° geschmolzenen Schwefelschicht von 0,1 mm Dicke liegt ein Sphärokristall III. Klasse mit braunen Kreislinien und vielen radialen Fasern von 0,001 mm Dicke, die an einzelnen Stellen gewunden oder in viele nebeneinander liegende Kugeln zerfallen sind. Die braunen Kreislinien bestehen aus Schaumkammern mit hellem Inhalt und braunen Wänden, schief gegen die Glasfläche geneigt. Zwischen den Ringen erkennt man mit normal reflektiertem Licht glänzende Stellen. Neben dem Sphärokristall liegen zwei durch einen schmalen Streifen getrennte Dreiecke mit Fasern von 0,0003 mm Dicke und 0,001 mm Abstand, senkrecht zu den äußeren Dreiecksseiten. Die Fasern des Sphärokristalles und der beiden Dreiecke zeigen indifferente Doppelbrechung mit optischer Achse $\pm$ der Faserrichtung, und bei Beleuchtung mit linear polarisiertem Lichte normale Absorption (Fig. 250, *a—c*, Taf. V). Die Fasern erscheinen dunkel senkrecht zu

der durch einen Strich mit zwei Punkten bezeichneten Polarisationsebene.

Dagegen erkennt man in dem schmalen Streifen zwischen den Dreiecken Fasern von 0,004 mm Dicke mit anormaler Absorption.

Der Sphärokristall zeigt zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen ein aufrechtes dunkles Kreuz (Fig. 250, *d*, Taf. V), welches in der Mitte und am Rande des Sphärokristalles III. Klasse gleich dunkel erscheint. Während also die gewöhnliche Doppelbrechung in der Mitte und am Rande gleich groß ist, ist die Absorption des polarisierten Lichtes sehr verschieden. In der Fig. 249, *a* u. *b*, Taf. V ist die Absorption des polarisierten Lichtes durch die radialen Fasern am größten in der Mitte des Sphärokristalles und wird nach außen, wo die Fasern weiter auseinander stehen, schwächer. In Fig. 250, *b* u. *c*, Taf. V geht die normale Absorption des polarisierten Lichtes in dem runden Sphärokristall bis zur Mitte der Kreisfläche, oder ist nicht mehr wahrzunehmen, wenn der Abstand der radialen Fasern einen bestimmten Wert überschreitet. Dieselbe Erscheinung habe ich bei parallelen Fasern, am Rande von Schwefelschichten beobachtet (vgl. unten p. 695).

Eine Schwefelschicht mit normaler Absorption kann sich in kürzerer oder längerer Zeit in eine solche mit anormaler Absorption verwandeln.

Kristalle von S_α wurden in einem Luftbad bei wenig höherer Temperatur als 110° zwischen Deckglas und Objektträger geschmolzen. In der dünnen abgekühlten Schwefelschicht begrenzten braune konzentrische Kreislinien Ringe von 0,025 bis 0,05 mm Breite, in welchen sehr feine radiale Fasern von 0,0001 mm Dicke lagen, die teilweise schon in Kugeln zerfallen schienen. Bei Beleuchtung mit weißem oder rotem polarisierten Licht erschienen die Ringe dunkelbraun für Fasern senkrecht zur Polarisationsebene, und hell für Fasern parallel der Polarisationsebene. Nach einigen Stunden veränderten sich die Ringe. Die normale Absorption ging in anormale über. Der umgewandelte Teil eines Ringes erschien dunkel, wenn die radialen Fasern parallel der Polarisationsebene lagen. Die daneben liegenden unveränderten Teile des Ringes erschienen gleichzeitig hell. Die scharfe Grenze zwischen dem

unveränderten und veränderten Teile war ein Kreisbogen und rückte in den verschiedenen Ringen verschieden schnell fort; in den äußeren Ringen langsamer als in den inneren Ringen, 0,12 bis 0,15 mm in der Stunde (Fig. 250, Taf. II). Die anormale Absorption war noch 24 Stunden nach dem Erkalten des Schwefels wahrzunehmen. In den umgewandelten Stellen konnte ich mit den stärksten Vergrößerungen keine neu gebildeten Fasern parallel den Kreislinien erkennen. Die kreisbogenförmige Grenze zwischen veränderter und unveränderter Schwefelschicht deutet auf einen flüssigen Zustand beider.

Nach 2 Jahren zeigte dieselbe Schwefelschicht an einer anderen Stelle normale Absorption des polarisierten Lichtes. Ebenso nach Umschmelzen bei hoher Temperatur am Rande des Deckglases für eine Stelle mit Fasern von 0,0003 mm Dicke und 0,0024 mm Abstand, normal zum Rande. Ein Teil der Fasern war schon in kleine nebeneinander liegende Kugeln zerfallen. Zwei parallele Streifen *a* und *c*, *a* am Rande und *c* im Innern, waren dunkelbraun oder hell für weißes Licht ⫲ oder ⊥ zum Rande polarisiert. Der helle Streifen *b* zwischen den dunklen Streifen *a* und *c* erschien durch ein rotes Glas gesehen breiter als durch ein blaues Glas. Nach 2 Tagen waren die Streifen *a* und *c* dunkelbraun für Licht ⊥ zum Rande, hell für Licht ⫲ dem Rande polarisiert, und der helle Streifen *b* zwischen den dunklen Streifen *a* und *c* erschien wieder durch ein rotes Glas gesehen breiter als durch ein blaues Glas. Bei scheinbar ungeänderten Fasern war also wieder der normale Dichroismus in anormalen übergegangen.

Mit dem Mikroskop lassen sich Dicke und Abstand der Fasern nicht genügend genau messen. Da aber am Rande die Fasern stets dünner sind und näher aneinander stehen als im Innern (§§ 192 und 193), so ist das durch ein Gitter von parallelen Schwefelfasern hindurchgegangene Licht für bestimmte Faserdicken geschwächt oder absorbiert, welche mit der Wellenlänge wechseln. Für andere Faserdicken fehlt die Absorption. Aber für dieselbe Faserdicke und Wellenlänge werden bald die Ätherschwingungen parallel, bald die Ätherschwingungen senkrecht zu den Fasern absorbiert.

An anderen dünnen Schwefelschichten zwischen Deckglas und Objektträger habe ich ebenfalls an Fasern von 0,0015

bis 0,0003 mm Breite senkrecht zum Deckglasrand normale Absorption des polarisierten Lichtes gesehen auf einer Strecke von 0,18 mm Länge neben dem Rande. In größerer Entfernung vom Rande wurde die Absorption schwächer, fehlte dann ganz auf einer Strecke *b* und trat erst auf einer kurzen Strecke *c*, etwa 0,3 mm vom Rande entfernt, wieder auf. Die Fasern am Rande bei *a* zeigten auch im reflektierten Licht normale Absorption des polarisierten Lichtes.

Dünne Schwefelplatten mit unsichtbaren Fasern sind häufig in einer Lage weiß, nach Drehung um 90° gelb, indem für letztere Lage der blaue Teil des Spektrums absorbiert wird.

Oft sind nur viele parallele Stellen der Schwefelschicht dichroitisch. Auf hellem Grunde liegen viele parallele feine scharfe schwarze Linien oder breitere dunkle Leisten (bis 0,007 mm Breite und 0,021 mm Abstand) nebeneinander im Azimut 90°, senkrecht zur Polarisationsebene des Polarisators und werden hell oder verschwinden bei Drehung um 90°. Die dunklen Leisten zeigen mit den stärksten Vergrößerungen braune Schaumwände oder nebeneinander liegende Halbkugeln in einer Ebene normal zur Glaswand. Die Halbkugeln haben einen helleren Kern, der von einer braunen Hülle umgeben ist. Die Schaumstruktur und die braune Färbung werden unsichtbar bei Drehung um 90°. Zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen erscheint eine solche Schwefelplatte dunkel für Leisten im Azimut 0° oder 90°, hell im Azimut 45°. Ein gleichzeitig eingeschalteter Babinetscher Kompensator zeigte keine Interferenzstreifen, wie bei einem Sphärokristall III. Klasse. Zwei Tage nach dem Erkalten der Schwefelschicht war die braune Färbung der Leisten im Azimut 90° schwächer. Wurde das Mikroskop auf den höchsten Kamm der Leiste eingestellt, so erschienen — wohl infolge lamellarer Beugung — 4 bis 6 parallele feine Interferenzstreifen von 0,0006 mm Abstand für rotes und weißes Licht, die parallel dem Kamm lagen, bei blauem Licht fehlten und bei Drehung um 90° verschwanden. Nach drei Tagen waren die braune Färbung und die feinen Interferenzstreifen nicht mehr wahrzunehmen, der Dichroismus ganz verschwunden.

§ 203. *Fasergitter aus schwefelkohlenstoffhaltigem Schwefel.* Eine geringe Menge Schwefelkohlenstoff in dem geschmolzenen

Schwefel läßt die Absorption des polarisierten Lichtes durch Fasergitter besonders deutlich hervortreten.

Ein klarer Schwefelkristall wurde auf einem Objektträger geschmolzen, mit einer Kapillarpipette ein Tröpfchen Schwefelkohlenstoff zugesetzt und stark erhitzt. Der Schwefel blähte sich auf und schmolz zu einer braunen Flüssigkeit. Mit einem Deckglas bedeckt, erhitzt und erkaltet gab es eine Schwefelschicht von 0,05 mm Dicke mit unzähligen Linsen von 0,004 bis 0,016 mm Durchmesser. Ein Sphärokristall III. Klasse mit feinen Fasern von 0,0005 mm Dicke und 0,0025 mm Abstand zeigte sehr starke normale Absorption des polarisierten Lichtes. Nach 20 Monaten zeigten einzelne Stellen desselben Sphärokristalles anormale Absorption des polarisierten Lichtes für röhrenförmige Fasern von 0,001 mm Breite mit braunen Wänden von 0,0002 mm Dicke und hellem Inhalt, und zwar in ähnlicher Weise für Weiß, Rot und Blau. Einzelne nebeneinander liegende Röhren zeigten mehrere Anschwellungen. Dabei war es noch ein Sphärokristall III. Klasse, dessen Fasern zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen im Azimut 0° und 90° dunkel, im Azimut 45° hell erschienen, und die Interferenzstreifen eines gleichzeitig eingeschalteten Babinetschen Kompensators auslöschten.

Auch an anderen Stellen derselben Schwefelplatte lagen Fasern mit anormaler Absorption.

§ 204. *Vergleichung dichroitischer Kristalle und polarisierender Gitter. Ursache der normalen und anormalen Absorption.* Die Absorption des polarisierten Lichtes durch die Fasern einer Schwefelschicht ist verschieden von der Absorption des polarisierten Lichtes durch dichroitische Kristalle oder dilatierte farbige Körper, dagegen ähnlich der Schwächung oder Absorption des polarisierten Lichtes beim Durchgang durch enge Spalten oder Gitter.

Wäre die Ursache der dichroitischen Eigenschaften einer überschmolzenen Schwefelschicht in der Doppelbrechung oder Dilatation des sehr klebrigen flüssigen braunen Schwefels zu suchen, so müßte für positive und negative Dilatation $\pm$ der Faserrichtung entgegengesetzte Absorption auftreten für dieselbe Farbe. Dagegen zeigt der Versuch dieselbe normale Absorption in allen radialen Fasern eines Sphärokristalles III. Klasse,

welche mit positiver und negativer Doppelbrechung nebeneinander liegen. Und die normale Absorption hört bei einem bestimmten Faserabstand auf, während die Doppelbrechung bestehen bleibt.

Wir kennen schon lange Tatsachen, welche ganz analog den Erscheinungen bei Fasergittern in überschmolzenen Schwefelschichten sind, und bisher ebenfalls keine ausreichende Erklärung gefunden haben.

Fizeau[1]) fand (wenn ich die in dieser Mitteilung benutzte Bezeichnung beibehalte), normale Absorption beim Durchgang des polarisierten Lichtes durch feine Spalten in dünnen Silberschichten, anormale Absorption beim Durchgang durch breitere Spalten.

H. Ambronn[2]) bestätigte die Beobachtungen von Fizeau. Viele enge Spalten ließen bei Parallelstellung der Polarisationsebene Rot, Gelb, Grün, bei Senkrechtstellung Grün, Blau, Violett durch.

Ich selbst[3]) beobachtete bei dem Durchgang von polarisiertem Licht durch ein Gitter normale Absorption für einen Teil des Spektrums, anormale für den anderen. Sinn und Größe der Absorption wechselten, außer mit der Farbe, mit Form, Abstand und Material der leitenden oder isolierenden, undurchsichtigen oder durchsichtigen Gitterstäbe.

Bei ähnlichen Versuchen mit feinen Drahtgittern erhielten H. du Bois[4]) anormale Absorption im Gebiet des sichtbaren Spektrums, H. du Bois und H. Rubens[5]) normale Absorption für sehr lange ultrarote Wellen, anormale für kürzere Wellen.

F. Braun[6]) hat durch elektrische Zerstäubung von Silber- und Platindrähten dünne Metallschichten mit Gitterstruktur hergestellt, welche normale Absorption des polarisierten Lichtes zeigten.

---

1) H. L. Fizeau, Pogg. Ann. **116.** p. 480. 1862.

2) H. Ambronn, Wied. Ann. **48.** p. 722. 1893.

3) G. Quincke, Göttinger Nachr. 1873. p. 4; Pogg. Ann. **149.** p. 294. 1873.

4) H. E. J. G. du Bois, Wied. Ann. **46.** p. 549. 1892.

5) H. du Bois u. H. Rubens, Berliner Sitzungsber. 1893. p. 1138.

6) F. Braun, Ann. d. Phys. **16.** p. 1. 1905.

Nachdem Hertz[7]) 1888 gezeigt hatte, daß Gitter aus Metalldrähten senkrecht auffallende, den Drähten parallele elektrische Schwingungen reflektieren und dazu senkrechte elektrische Schwingungen durchlassen, haben H. du Bois, Rubens und Braun mit den eben erwähnten Versuchen im Anschluß an die elektromagnetische Lichttheorie auch für Lichtwellen ein ähnliches Verhalten nachzuweisen gesucht.

Meines Erachtens ist dieser Nachweis nicht erbracht, da je nach der Lichtwellenlänge bald die Schwingungen $\perp$, bald die Schwingungen ǂ den Gitterstäben mit größerer Intensität durchgelassen werden, wie ich schon 15 Jahre vor den Hertzschen Untersuchungen gefunden hatte.

Man könnte übrigens erwarten, daß Gitter aus isolierenden Stäben elektrische Schwingungen $\perp$ und ǂ den Stäben in ähnlicher Weise durchlassen und reflektieren, wie Gitter aus Metalldrähten. Aber meine Versuche von 1873 haben für beide Arten von Gittern mit leitenden und isolierenden Stäben, bald anormale, bald normale Absorption ergeben.

Nach den Versuchen mit den elektrischen Staubfiguren auf Schwefel (§ 194) können die Oberfläche und der Inhalt oder die Umgebung der Fasern in der Schwefelschicht verschiedene elektrische Leitfähigkeit und verschiedene Dielektrizitätskonstante haben. Faßt man das polarisierte Licht als elektrische Schwingungen auf, senkrecht zum Lichtstrahl und senkrecht zur Polarisationsebene, so würden in der Nähe der Grenze zwischen braunem und gelbem Schwefel mit verschiedener Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante die elektrischen Schwingungen parallel den Fasern elektrische Verschiebungsströme erregen und dadurch gedämpft, geschwächt oder absorbiert werden. Dies würde die normale Absorption des polarisierten Lichtes durch die Schwefelfasergitter erklären.

Aber häufig beobachtet man auch anormale Absorption, für welche die eben gegebene Erklärung versagt. Oder man müßte annehmen, daß die alten Fasern plötzlich oder allmählich in neue, dazu senkrechte Fasern umgewandelt werden. Eine solche Umwandlung habe ich aber niemals wahrgenommen.

---

7) H. Hertz, Berliner Sitzungsber. 1888. p. 1305.

Die Erklärung der Absorption des polarisierten Lichtes durch elektrische Verschiebungsströme ist also zu verwerfen.

Bei den Fasergittern in einer überschmolzenen Schwefelschicht wechseln (ähnlich wie bei den gewöhnlichen Beugungsgittern) Sinn und Größe der Absorption des polarisierten Lichtes mit Form, Abstand und Zusammensetzung der Fasern aus klebriger Flüssigkeit mit verschiedenem Gehalt an S_α, S_β, S_δ, S_γ. Bei denselben Fasern kann die Absorption für verschiedene Farben verschieden sein.

Nach meiner Ansicht geht die normale Absorption in anormale über oder verschwindet, wenn die Fasern in einzelne nebeneinander liegende Blasen zerfallen oder wenn die ölartigen unsichtbaren Häute einzelner Fasern platzen, Inhalt und Wände benachbarter Schaumkammern zusammenfließen und Fasern von größerer Dicke und anderem Abstand entstehen. Dicke der Fasern und der ölartigen Haut an ihrer Oberfläche sind von der Ordnung der Lichtwellen, oder noch viel kleiner, unsichtbar und unmeßbar. Schwingungen $\mp$ der Faserrichtung oder $\perp$ zur Faserrichtung werden absorbiert, wenn die Fasern oder die dünne Haut an ihrer Oberfläche durch Resonanz zum Mitschwingen gebracht werden, wenn die longitudinalen oder transversalen Eigenschwingungen der ölartigen Haut oder der Fasern synchron mit den auffallenden Lichtschwingungen sind. Der Zerfall der Fasern in einzelnen Blasen und das Zusammenfließen benachbarter Schaumkammern kann durch diese Resonanz beschleunigt oder eingeleitet werden.

Welchen Einfluß ein geringer Gehalt des Schwefels an schwefliger Säure, Schwefelsäure oder anderen Fremdstoffen (Schwefelkohlenstoff) auf die normale und anormale Absorption des polarisierten Lichtes oder die dichroitischen Eigenschaften haben, müssen weitere Untersuchungen lehren.

§ 205. *Die sogenannte Kristallisationsgeschwindigkeit (K.G.) des flüssigen Schwefels.* Die ölartige Flüssigkeit, welche sich nach den vorstehend beschriebenen Versuchen in dem geschmolzenen Schwefel bei schnellem und langsamem Abkühlen ausscheidet und geschlossene Schaumkammern mit aneinander hängenden Schaumwänden bildet, beeinflußt nun die Geschwindigkeit, mit welcher die Kristallbildung in dem flüssigen Schwefel fortschreitet. Durch Impfung oder Berührung mit einem Kristall-

splitter wird in dem flüssigen überschmolzenen Inhalt einer Schaumkammer die Kristallbildung eingeleitet. Der Inhalt der Schaumkammer verwandelt sich in einen einzigen Kristall, der von der Flüssigkeit der Nachbarkammer durch die beiden gemeinsame ölartige Schaumwand getrennt ist. Wird die trennende Schaumwand von dem Kristall durchbohrt und die überschmolzene Flüssigkeit der Nachbarkammer berührt, so entsteht in dieser ein neuer gleich orientierter Kristall, wie ich dies bei der Kristallisation getrennter Blasen von wässeriger Kupfersulfatlösung in Alkohol ausführlich (§ 49, Ann. d. Phys. 9. p. 14. 1902) beschrieben habe. Die Kristallbildung in der Nachbarkammer erfolgt um so schneller, je leichter jede ölartige Schaumwand durchbohrt wird, je dünner und leichtflüssiger jede einzelne Schaumwand ist. Je größer die Schaumkammern sind, je weniger Schaumwände ähnlicher Art vorhanden sind, um so schneller muß die Kristallbildung in der flüssigen Masse fortschreiten.

Die aus den einzelnen Schaumkammern entstehenden Kristalle können sich durch die mit der Kristallisation verbundene Gestaltsänderung der Schaumkammer drehen und gegeneinander verschieben. Dann erscheinen die einzelnen Kristalle nicht mehr gleich orientiert.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit (K.G.) wird gern in dünnen Glasfäden von 1—2 mm Durchmesser gemessen, in welchen die ölartige Flüssigkeit Querwände normal zur Röhrenwand bildet.

Je größer die Gestaltsänderung des Inhaltes einer Schaumkammer bei der Kristallisation ist, um so leichter wird die Scheidewand durchbohrt, um so größer ist die K.G. Für dieselbe überschmolzene Schwefelflüssigkeit wechselt also die K.G. mit dem Kristallsystem des impfenden Kristalles, wie Malus gefunden hat.

Da die Kristallisationsgeschwindigkeit nach den Versuchen von Gernez und Malus von der Vorgeschichte des überschmolzenen Schwefels abhängt (vgl. § 187), und schon durch kleine Spuren von SO_2 bedeutend verzögert wird, so hat man anzunehmen, daß Menge oder Klebrigkeit der ölartigen Schaumwände im überschmolzenen Schwefel durch kleine Spuren SO_2 bedeutend vergrößert werden. In der Tat habe ich ebenfalls

eine reichlichere Bildung von ölartiger Flüssigkeit in überschmolzenem Schwefel an den Stellen beobachtet, an welchen sich unter dem Einfluß der atmosphärischen Luft SO_2 bilden konnte.

Vermutlich speichern ölartige Wände von γ-Schwefel SO_2 auf und werden dadurch weniger löslich in dem flüssigen Inhalt der Schaumkammern oder sehr klebrig. Die Wirkung ist ähnlich, wie bei den ölartigen Schaumwänden von Leimtannat, welche aus Wasser mit sehr geringen Mengen (Milliontel) Methylenblau den Farbstoff speichern und dadurch schwer beweglich oder fest werden (§§ 98 und 104. Ann. d. Phys. 11. p. 64 u. 87. 1903).

Ich glaube, daß auch bei anderen unterkühlten Flüssigkeiten Fremdstoffe ölartige, zum Teil unsichtbare Schaumwände bilden, welche in ähnlicher Weise, wie die ölartigen Schaumwände aus allotropem Schwefel bei den Versuchen von Gernez und Malus mit unterkühltem flüssigen Schwefel, die Kristallisationsgeschwindigkeit bestimmen, bzw. modifizieren. Nach G. Tammann[1]) wird durch Zusatz von Fremdstoffen die K.G. bedeutend verkleinert, m. E. weil die Anzahl und Dicke der ölartigen Scheidewände dadurch vermehrt wird. Daß in jedem Kristall, auch dem klarsten, unsichtbare Schaumwände von Fremdstoffen enthalten sind, folgt schon aus der Tatsache, daß alle Kristallflächen nicht eben, sondern Japanische Spiegel[2]) sind.

Mit sinkender Temperatur nimmt die Klebrigkeit dieser Schaumwände zu und verzögert die K.G., während gleichzeitig die Flüssigkeit im Innern der Schaumkammern stärker unterkühlt und damit die durch Impfen bewirkte Kristallbildung beschleunigt wird. Ändert sich die Klebrigkeit der Schaumwände schneller als die Kristallbildung in unterkühlter Flüssigkeit durch Impfen, so muß die K.G. für eine bestimmte Unterkühlung unter den normalen Schmelzpunkt eine maximale K.G. zeigen, wie es in der Tat von Gernez für Schwefel (§ 187), von J. Friedländer und G. Tammann[3]), und Bogojaw-

1) G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 23. p. 327. 1897; 26. p. 314. 1898.

2) G. Quincke, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 5. p. 104. 1903.

3) J. Friedländer u. G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 24. p. 152. 1897.

lensky[4]) für Benzophenon und eine Reihe organischer Substanzen beobachtet worden ist.

Im allgemeinen erfolgt wegen der latenten Schmelzwärme bei kontinuierlichem Wärmeverlust die Kristallbildung aus übersättigter Lösung oder unterkühlter Flüssigkeit in kurzen Zwischenräumen oder periodisch, wie ich bei schnell erstarrendem Wasser[5]) und Schwefel (oben § 192) gezeigt habe. Jeder Fällung geht ein Übersättigungszustand voraus (Faraday[6]), Küster[7]), Quincke[8])).

E. von Pickardt[9]) hat die K.G. bei einer Reihe organischer Substanzen ohne und mit Zusatz von Fremdstoffen gemessen. Die Verminderung der K.G. war proportional der Quadratwurzel der Konzentration des Fremdstoffes. Äquimolekulare Mengen verschiedener Fremdstoffe bewirkten gleiche Verminderung der K.G. An den Enden der kristallisierten Strecken von Benzophenon und Benzoesäureanhydrit schieden sich häufig Flüssigkeitstropfen aus, etwa 5—10 Minuten nach Beendigung der Kristallisation. Letztere Erscheinung beweist, daß die dünnen Flüssigkeitsschichten zwischen den einzelnen Kristallen zusammenhingen und die klebrige Flüssigkeit ausgepreßt wurde, wenn bei der Kristallisation eine Volumenvermehrung auftrat.

Durch äquimolekulare Mengen Fremdstoff wird der Gefrierpunkt der Grundflüssigkeit um dieselbe Anzahl Grade herabgesetzt. Die Kristallausscheidung im Innern einer Schaumkammer erfolgte also bei derselben Temperatur mit gleicher Geschwindigkeit, und die K.G. muß bei äquimolekularen Mengen Fremdstoff dieselbe sein, sobald Anzahl und Klebrigkeit der Schaumwände durch den zugesetzten Fremdstoff nur wenig oder in ähnlicher Weise geändert werden.

Übrigens werden im allgemeinen die Fremdstoffe, welche der unterkühlten Flüssigkeit zugesetzt worden sind, verschieden wirken, je nachdem sie in den ölartigen Wänden oder dem Inhalt der Schaumkammern stärker löslich sind, und je nach-

---

4) A. Bogojawlensky, Zeitschr. f. phys. Chem. 27. p. 591. 1898.
5) G. Quincke, Ann. d. Phys. 18. p. 45. 1905.
6) M. Faraday, Phil. Trans. 1858. p. 228.
7) F. W. Küster, Zeitschr. f. phys. Chem. 25. p. 480. 1898.
8) G. Quincke, Ann. d. Phys. 7. p. 640. 1902.
9) E. von Pickardt, Zeitschr. f. phys. Chem. 42. p. 49. 1903.

dem sie die Klebrigkeit der ölartigen Schaumwände vermindern oder vermehren.

§ 206. *Resultate.*

1. Die braune klebrige fadenziehende Flüssigkeit, welche geschmolzener Schwefel bei Temperaturen zwischen 160 und 260° bildet, ist eine flüssige Gallerte mit sichtbaren und unsichtbaren Schaumwänden.

2. Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Schwefels an der Grenze mit Luft beträgt etwa

bei 120 bis 160°	6 bis 5,5 mg/mm
250°	12 "
448°	4,5 "

Bei einem eben erstarrenden, besonders schnell gekühlten Schwefel fand ich 17 mg/mm.

3. Bei dem Abkühlen dicker Schwefelschichten auf Glas breitet sich heiße Flüssigkeit mit kleiner Oberflächenspannung auf kälterer Flüssigkeit mit großer Oberflächenspannung periodisch aus. Die Ausbreitungswirbel, welche dabei in der sehr klebrigen Flüssigkeit auftreten, erklären die Wellenringe an der erstarrten Oberfläche inmitten von Sechsecken, Fünfecken usw.

4. Schwefel hat vier allotrope Modifikationen S_γ, S_δ, S_β, S_α, welche etwa bei 448—300°, 300—160°, 160—96°, 96—0° stabil sind.

5. Dünnflüssiger gelber Schwefel breitet sich auf Quecksilber aus zu einer dünnen Haut mit Falten und unsichtbaren Schaumwänden, oder bildet einen dünnen flachen Tropfen, dessen untere glänzende Seite ein Elektroskop entladet.

Dickflüssiger brauner Schwefel breitet sich nicht auf Quecksilber aus und erstarrt zu dicken flachen Tropfen mit isolierender Unterseite.

6. Geschmolzener Schwefel gibt, auf Glimmer erstarrt, flache Tropfen mit konvexer oder ebener Basis, je nachdem er an der Glimmerseite schnell oder langsam abgekühlt wurde. Schnell gekühlter Schwefel dehnt sich beim Erstarren aus oder zieht sich beim Erstarren weniger zusammen, als langsam gekühlter.

7. Geschmolzener Schwefel, auch der unter den Schmelzpunkt abgekühlte überschmolzene Schwefel, kann aus mehreren

Mischungen oder Lösungen $ABC\ldots$ von S_γ, S_δ, S_β, S_α bestehen, aus ölartigen Flüssigkeiten mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze von A und B, B und C, C und A. Der Gehalt jeder einzelnen Lösung ABC (und also auch der ganzen Schwefelflüssigkeit) an jeder der vier allotropen Modifikationen, sowie die Oberflächenspannung der ganzen Flüssigkeit und der einzelnen Lösungen ABC wechseln mit der Temperatur und dem Vorleben des Schwefels, mit Höhe und Dauer der Erhitzung, mit Erwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit, mit Oberfläche, Masse und Umgebung des Schwefels.

Je höher man geschmolzenen Schwefel erhitzt und je schneller man ihn abkühlt, um so mehr S_γ enthält die unterkühlte Flüssigkeit.

Mit der Zeit verwandeln sich die bei höherer Temperatur stabilen Modifikationen in die bei niedrigerer Temperatur stabilen Modifikationen, schließlich alle in S_α.

8. In geschmolzenem Schwefel, welcher in Probierröhrchen oder in flachen Tropfen erstarrt, scheidet sich ölartige sehr klebrige S_γ- oder S_δ-haltige Flüssigkeit C in dünnen sichtbaren und unsichtbaren Lamellen aus, welche sich zu zylindrischen oder kegelförmigen Röhren zusammenrollen, Fasern senkrecht zur Oberfläche, offene und geschlossene Schaumkammern bilden.

9. Nach dem Erstarren spaltet der Schwefel an den Stellen der sichtbaren oder unsichtbaren Wände der Schaumkammern, die sich anders kontrahiert haben, als der Inhalt.

10. Die ölartigen Lamellen aus Flüssigkeit C sind um so zahlreicher, die Fasern normal zur Oberfläche um so feiner, je schneller der flüssige Schwefel abgekühlt wird, wie bei Eis. Schwefel von 448° oder von 120° zeigte nach dem Erstarren auf den Bruchflächen in der Außenschicht Fasern von 0,001 oder 0,01 mm Dicke, welche nach dem Innern zehnmal dicker wurden, und in runde Blasen zerfallen waren. Im Innern der Bruchfläche lagen Kugelflächen auf geraden Linien oder Kreisbogen mit Neigungswinkeln von 120° verteilt.

11. Schwefel in einem Probierrohr bei hoher Temperatur geschmolzen und in einer Kältemischung von — 20° abgekühlt, zeigte an der Oberfläche Dendriten und helle Sternblumen, und auf grünlichem Grunde Schaumkammern mit wellen- und kegelförmigen Wänden. Die Bruchfläche normal zur Zylinder-

fläche ließ konzentrische Schichten mit abwechselnd klarerem und undurchsichtigerem Schwefel erkennen, wie schnell gefrorenes Eis.

Jeder Fällung in einer Flüssigkeit geht ein Übersättigungszustand voraus. Bei kontinuierlichem Wärmeverlust erfolgt wegen der latenten Schmelzwärme die Kristallbildung aus übersättigter Lösung oder unterkühlter Flüssigkeit in kurzen Zwischenräumen oder periodisch.

12. Sichtbare und unsichtbare Schaumwände in kristallisiertem oder aus Schmelzfluß erstarrtem Schwefel lassen sich durch elektrische Staubfiguren auf der positiv oder negativ elektrisierten Oberfläche erkennen. Spuren von Schwefelkohlenstoff und anderen Fremdstoffen beeinflussen Bildung und Form dieser Schaumwände.

13. Schwefeldampf schlägt sich auf kalten Glas- oder Quarzplatten in vielen einzelnen linsenförmigen Tropfen nieder, welche tage-, monate- und jahrelang in überschmolzenem (unterkühltem) Zustande flüssig bleiben. Um so länger, je kleiner sie sind.

Der überschmolzene Schwefel ändert sich allmählich durch Ausscheidung ölartiger Flüssigkeiten *A B C* und Oxydation. Die Flüssigkeiten *A B C* werden mit der Zeit übersättigte Lösungen einzelner Schwefelmodifikationen. Diese Zeit wächst, je größer die Oberfläche und je kleiner die Masse der Lösung.

Aus übersättigten Lösungen einer Schwefelmodifikation lagert sich diese durch Kontakt an schon ausgeschiedene Massen derselben Modifikation an.

14. Die Linsen von überschmolzenem Schwefel sind von dünnen breiten Randschichten aus hellerer Flüssigkeit umgeben, welche allmählich oder plötzlich ineinanderfließen.

S_γ-reicher überschmolzener Schwefel hat an der Grenze mit Luft eine kleinere Oberflächenspannung als S_γ-ärmerer Schwefel, bildet an der Luft schweflige Säure, welche sich in dem überschmolzenen Schwefel auflöst und seine Oberflächenspannung verkleinert. Der SO_2-haltige flüssige Schwefel breitet sich auf dem SO_2-freien aus, erzeugt Ausbreitungswirbel und läßt benachbarte Schwefeltropfen zusammenfließen.

Die Ausbreitung kann in kurzen Zwischenräumen oder periodisch erfolgen und tagelang dauern.

15. Flache Linsen von überschmolzenem flüssigen Schwefel auf Glasflächen fließen bei Belichtung plötzlich zusammen und kristallisieren. Belichtung befördert die Oxydation und die Ausbreitung.

16. Von den aus Schwefeldampf auf Glas oder Quarzglas kondensierten Flüssigkeitstropfen kriecht überschmolzener S_γ-reicher (und SO_2-haltiger) Schwefel in unmerklich dicken Schichten über die feste Oberfläche nach S_γ-ärmeren Schichten hin und bildet hier inmitten tropfenfreier Höfe braune Dendriten mit 5—6 in die freie Luft ragenden Ästen, S_δ-haltige Gallerte mit offenen und geschlossenen Schaumkammern. Durch die offenen Schaumkammern strömt flüssiger Schwefel zur Spitze der Dendritenäste und kristallisiert hier in Kristalltäfelchen der zweiten monoklinen Modifikation des Schwefels (S_δ?).

Zwischen und in den Schwefeltropfen, welche allmählich kleiner werden und welche in einem Kranz einen aufquellenden Tropfen oder Dendriten umgeben, treten in normal reflektiertem Lichte vorübergehend glänzende Scheibchen und Ringe mit Newtonschen Interferenzfarben auf, die wahrscheinlich aus SO_2-haltigem flüssigen S_γ bestehen.

Später entstehen aus den Dendriten Sternblumen. Die Dendritenäste verwandeln sich in Röhren mit Anschwellungen und runden Köpfen, welche wieder mit größeren oder kleineren Schaumkammern gefüllt sind. Der Inhalt jeder Schaumkammer verwandelt sich später in einen rhombischen Kristall von S_α, der in verschiedenen Kammern verschieden oder gleich orientiert ist.

Sternblumen mit 3—6 Ästen können auch statt der Dendriten oder neben diesen auftreten, indem aus einer kleinen Kernblase 3—6 radiale Röhren mit Anschwellungen und runden Köpfen in die Höhe wachsen.

17. In den auf Glas aus Schwefeldampf kondensierten Linsen von überschmolzenem Schwefel scheidet sich allmählich ölartige, sehr klebrige S_γ- oder S_δ-haltige Flüssigkeit C aus als suspendierte unsichtbare Tröpfchen; als sichtbare runde Tröpfchen mit größerer Lichtbrechung, auf der Oberfläche; oder als dünne sichtbare und unsichtbare Lamellen. Die Lamellen rollen sich zu zylindrischen und kegelförmigen Röhren zusammen, bilden Röhren oder Fasern senkrecht zum Rande

oder senkrecht zur Oberfläche runder Kernblasen, und geschlossene Schaumkammern.

Die Schaumkammern sind um so kleiner, die Fasern um so dünner, je dünner die überschmolzene Schwefelschicht ist.

18. Die geschlossenen Schaumkammern sind mit Schwefellösung B oder A gefüllt, und von Schwefellösung A oder B umgeben, können quellen oder schrumpfen. Ihre Wände aus sehr klebriger Flüssigkeit werden dadurch gedehnt oder komprimiert. Die Wände der Röhren und Fasern sind dadurch vorübergehend positiv oder negativ doppeltbrechend, mit optischer Achse $\mp$ dem Röhrenradius oder $\mp$ der Faserrichtung. Die Doppelbrechung bleibt bestehen, wenn die Flüssigkeit in dilatiertem Zustande erstarrt.

Röhren mit einfach oder doppeltbrechenden Wänden entstehen am Boden der Flüssigkeitstropfen und wachsen über die Oberfläche hinaus. Oder der Tropfen verwandelt sich in eine Masse von geschlossenen Schaumkammern, welche an der Außenseite des Tropfens stärker aufquellen, als im Innern.

Der Inhalt der Schaumkammern kann später in einen Kristall von S_β oder S_α übergehen, der in den verschiedenen Schaumkammern gleich oder verschieden orientiert ist, je nachdem bei der Kristallisation der neu entstehende Kristall die Wand der Nachbarkammer durchbohrt und deren Inhalt geimpft hat, oder durch eine Ölhaut von deren Inhalt getrennt geblieben ist.

Statt der Röhren können auch gewundene braune Bänder (Trichiten) aus der Oberfläche der flachen Tropfen herauswachsen oder Dendriten mit braunen Ästen.

Bei Berührung mit Schwefelkohlenstoff löst sich ein Teil der Schaummassen unter Gasentwickelung. Die unlöslichen einfach brechenden Schwefelschichten am Boden der Tropfen zeigen in normal reflektiertem Licht runde Löcher auf glänzendem weißen Grunde, die Ansatzstellen der Röhrchen, welche die Tropfen durchsetzten. Die in dem überschmolzenen Schwefel suspendierten Tröpfchen von ölartiger Flüssigkeit C haben sich gesenkt und sind an der Glaswand zusammengeflossen zu der glänzenden Schicht von SO_2-haltigem flüssigen S_γ-reichen Schwefel.

Auf dem in Schwefelkohlenstoff unlöslichen flachen Tropfen lagen wieder kleinere Tröpfchen mit größerer Lichtbrechung.

19. In dünnen Schichten von überschmolzenem Schwefel laufen feine radiale Fasern von mehreren nebeneinander liegenden Kernblasen aus, neue ölartige Flüssigkeit *C* scheidet sich in kurzen Zwischenräumen wirbelnd in braunen konzentrischen Kreisen aus, die Fasern benachbarter Kernblasen treffen aufeinander und es entstehen sechseckige Spinnennetze. Die radialen Fasern dieser Spinnennetze haben positive oder negative Doppelbrechung mit optischer Achse $\mp$ der Faserrichtung, bilden einen positiven oder negativen *Sphärokristall II. Klasse.*

20. Setzen sich in nebeneinander liegenden ähnlichen Schaumkammern, welche fächerförmig oder radial eine Kernblase umgeben, kleine Kristallkerne in ähnlicher Lage an der ölartigen Schaumwand fest, so entsteht in jeder Schaumkammer ein Kristall, der ähnlich zum Radius der Kernblase orientiert ist. Aus dem Sphärokristall II. Klasse ist ein *Sphärokristall I. Klasse* entstanden.

21. Liegen gequollene und geschrumpfte Fasern mit gedehnten und komprimierten Wänden aus ölartiger sehr klebriger Flüssigkeit neben- und übereinander um eine Kernblase herum, so bilden sie einen *Sphärokristall III. Klasse.*

22. Treffen die radialen Fasern von benachbarten Kernblasen nicht zusammen, so sind die Sphärokristalle statt von geraden Linien, von Kreisen begrenzt.

In den dünnen Schichten von überschmolzenem Schwefel liegen häufig Sphärokristalle III. Klasse neben positiven und negativen Sphärokristallen II. Klasse, oder ein positiver Sphärokristall II. Klasse ist von einem ringförmigen negativen Sphärokristall II. Klasse umgeben, wie bei einer gequollenen Leimkugel, deren äußere Hülle geschrumpft ist.

23. Bei der Abkühlung von Schwefel, welcher zwischen Objektträger und Deckglas bei 300° geschmolzen ist, entstehen und verschwinden kugel- und zylinderförmige Hohlräume, von brauner ölartiger S_δ-reicher Flüssigkeit bekleidet. Man sieht wieder positive und negative Sphärokristalle II. Klasse oder Sphärokristalle III. Klasse, Spinnennetze mit radialen Streifen und braunen konzentrischen Kreisen, wie in den auf Quecksilber oder Glas erstarrenden Schwefelschichten. Glänzende Stellen im normal reflektierten Lichte lagen nahe den Rändern

der Schwefelschicht, wo die Luft leichter einwirken und SO_2 bilden konnte.

Bei leichtem Erwärmen werden die dünnen durchsichtigen Schwefelschichten undurchsichtig, indem die zylindrischen und kugelförmigen Röhren zu ebenen und kugelförmigen Schaumwänden mit Neigungswinkeln von 120°, 90° u. a. zusammenschurren und geschlossene Schaumkammern (Gletscherkörner) umschließen. Jede dieser Schaumkammern ist mit einem doppeltbrechenden Kristall erfüllt, der in den verschiedenen Schaumkammern verschieden orientiert ist.

24. Schwefelschichten und Sphärokristalle mit feinen radialen Fasern (von der Dicke einer oder weniger Lichtwellen) können wie ein polarisierendes Gitter oder wie ein dichroitischer Kristall wirken. Sie zeigen *normale oder anormale Absorption*, indem sie das Licht schwächen, welches ⊥ oder ∥ den Fasern polarisiert ist. Stellen mit normaler Absorption können sich plötzlich oder langsam umwandeln in Stellen mit anormaler Absorption.

Ein Sphärokristall III. Klasse, welcher bis zum Rande zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen ein dunkles Kreuz zeigte, gab normale Absorption des polarisierten Lichtes nur bis zur Mitte.

Die Absorption des polarisierten Lichtes durch Gitter aus Schwefelfasern ist ähnlich der Schwächung des polarisierten Lichtes durch Gitter aus leitenden oder isolierenden Stäben, dagegen verschieden von dem Dichroismus gefärbter doppeltbrechender Substanzen.

Die normale und anormale Absorption des polarisierten Lichtes durch Gitter aus Schwefelfasern ist nicht zu erklären durch Absorption elektrischer Schwingungen oder elektrischer Verschiebungsströme in der Hülle der Schwefelfasern.

Die normale und anormale Absorption des polarisierten Lichtes hängen von Dicke und Abstand der Schwefelfasern, und von der Farbe des polarisierten Lichtes ab. Mit wachsender Faserdicke verschwindet die normale oder anormale Absorption und tritt bei noch größerer Dicke wieder auf.

Die normale Absorption verwandelt sich wahrscheinlich in anormale, wenn die Schaumwände der Fasern platzen und dickere Schaumwände entstehen.

Ich habe versucht, die normale und anormale Absorption des polarisierten Lichtes durch Resonanz von longitudinalen und transversalen Schwingungen der Faserhüllen (von geringerer Dicke als eine Lichtwelle) zu erklären.

25. Die sogenannte *Kristallisationsgeschwindigkeit* (K.G.) von Fäden aus überschmolzenem Schwefel — und allgemein aus übersättigten Flüssigkeiten — hängt von der Dicke und Klebrigkeit der sichtbaren und unsichtbaren ölartigen Scheidewände ab, welche die geschlossenen Schaumkammern im Innern der Flüssigkeit begrenzen. Ein alter Kristall durchbohrt bei seiner Entstehung die ölartige Scheidewand und impft den noch flüssigen Inhalt der benachbarten Schaumkammer, und leitet darin die Bildung eines neuen gleich orientierten Kristalls ein.

Je größer die Gestaltsänderung des Inhaltes einer Schaumkammer bei der Kristallisation ist, um so leichter wird die ölartige Scheidewand durchbohrt, um so größer ist die K.G. Für dieselbe überschmolzene Schwefelflüssigkeit wechselt also die K.G. mit dem Kristallsystem des impfenden Kristalls, wie Malus gefunden hat.

Da mit sinkender Temperatur die Klebrigkeit der ölartigen Scheidewände und die Geschwindigkeit der Kristallbildung im Innern der Schaumkammern zunehmen, so muß die K.G. für eine bestimmte Unterkühlung unter den normalen Schmelzpunkt ein Maximum zeigen, wie es tatsächlich Gernez, G. Tammann, J. Friedländer und Bogojawlenski beobachtet haben.

Den Herren Professor Dr. Rud. Weber und Dr. Ernst Müller spreche ich für die freundliche Hilfe bei Herstellung der Photographien meinen besten Dank aus.

Der Druck der Arbeit, welche schon vor einem Jahre nahezu fertig niedergeschrieben war, ist leider durch meinen Übertritt in den Ruhestand und längere Krankheit verzögert worden.

Heidelberg, Bergstraße 41, den 8. Mai 1908.

(Eingegangen Mai 1908.)

2. *Über die durch Röntgenstrahlen erzeugten sekundären Kathodenstrahlen; von J. Laub.*

Ein Körper, welcher von Röntgenstrahlen getroffen wird, sendet bekanntlich außer den sekundären Röntgenstrahlen auch noch negative elektrische Teilchen aus. Schon Curie und Sagnac zeigten, daß das Durchdringungsvermögen dieser sekundären Kathodenstrahlen von der gleichen Ordnung wie das der Lenardschen Strahlen ist. Eine Aluminiumfolie von $0,46 \,.\, 10^{-6}$ cm Dicke verkleinerte den Strom negativer Elektrizität um 40 Proz., woraus man schließen kann, daß die Geschwindigkeit der durch Röntgenstrahlen erzeugten Elektronen zwischen 10^9 und 10^{10} cm/Sek. liegt. Dorn[1]) hat die magnetische Ablenkung dieser Strahlen gemessen und Geschwindigkeiten gefunden, welche zwischen $5,3 \,.\, 10^9$ und $8,5 \,.\, 10^9$ cm/Sek. liegen, wobei er für e/m den Wert $1,865 \times 10^7$ setzt. Nimmt man $e/m = 1,7 \times 10^7$, so müssen die Dornschen Zahlen auf $4,9 \times 10^9$ bis $7,8 \times 10^9$ reduziert werden.

Ferner hat Bestelmeyer[2]) das magnetische Spektrum der sekundären Kathodenstrahlen, welche durch Röntgenstrahlen an *Platin* erzeugt werden, aufgenommen, wobei er die Werte $5,9 \times 10^9$ bis $9,6 \times 10^9$ ($e/m = 1,7 \,.\, 10^7$) findet.

Während ich mit meinen Messungen beschäftigt war, ist auch eine Arbeit von P. D. Innes[3]) erschienen, der bei der Bestimmung der Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen auch die photographische Methode anwendet. Innes kann mit seiner Methode nur die schweren Metalle untersuchen; er findet für die Geschwindigkeiten der Sekundärstrahlen bei den verschiedenen Schwermetallen sehr nahe gleiche Werte, nur für Zink ist der Wert der Maximalgeschwindigkeit um etwa 15 Proz. kleiner.

1) E. Dorn, Jubelband für H. A. Lorentz, 1900.
2) A. Bestelmeyer, Ann. d. Phys. 22. p. 429. 1907.
3) P. D. Innes, Proc. Roy. Soc. 79. p. 442. 1907.

Die in der folgenden Abhandlung angewandte Methode hat den Vorzug, daß sie die Untersuchung der Sekundärstrahlen auch bei Aluminium und Ruß gestattet. Außerdem gibt sie auch eine Übersicht über die Geschwindigkeitsverteilung der Strahlen und läßt erschließen, welchen Geschwindigkeiten die meisten Elektronen angehören. Auch war das Vakuum bei meinen Untersuckungen viel besser als bei den oben mitgeteilten.

§ 1. Versuchsanordnung.

In einem zur Erde abgeleiteten Bleikasten konnten die verschiedenen Röntgenröhren angebracht werden. Zur Erzeugung der Strahlen diente ein großes Induktorium mit Quecksilber-Turbinenunterbrecher, der den Strom etwa 32 mal in der Sekunde unterbrach. Die Spannung an der Röhre wurde durch eine parallel geschaltete Funkenstrecke zwischen zwei Messingkugeln von 6 cm Durchmesser gemessen. Die Funkenstrecke wurde noch mit einem Bleischirm vor den Strahlen geschützt. Um die Härte der Röntgenröhren möglichst konstant zu erhalten, wurden sie nie länger als 50 Sek. in Betrieb gehalten. Durch ein Fenster des Bleikastens fielen die Strahlen auf die 8,5 cm lange und 2,8 cm breite Platte *R*, deren eine Seite aus Platin, die andere aus Aluminium bestand. Die Sekundärröhre (dieselbe, welche Hr. W. Wien benutzt hatte[1]), in welcher die Platte *R* angebracht war, hatte folgende Gestalt.

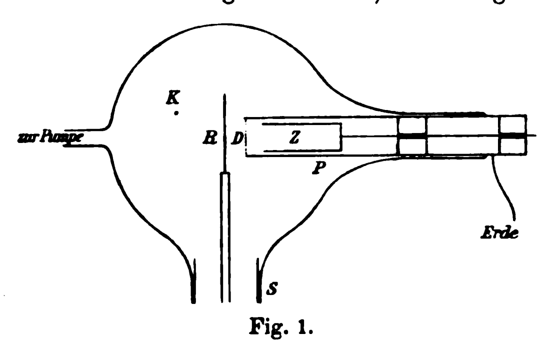


Fig. 1.

In das 10 cm weite, kugelförmige Gefäß *K* war eine zur Erde abgeleitete Bleiröhre *P* von etwa 2 cm Weite ein-

1) W. Wien, Gött. Nachr., November 1907.

gekittet, in die, durch Bernstein isoliert, ein zylindrischer Auffänger Z eingeführt war. Auf der Vorderseite war die Bleiröhre P durch ein feines Drahtnetz D abgeschlossen. Der Auffänger bestand aus einem *hohlen* Metallzylinder, der vorn offen, hinten geschlossen war und mit einem Dolezalekschen Elektrometer mit Bernsteinisolation verbunden war. Die Zuleitung zu der Nadel des Elektrometers wurde durch ein Metallrohr mit Schellackisolation geführt. Es wurde die Nadelschaltung gebraucht; ein kleiner Kondensator von 41,5 cm Kapazität wurde auch in Verbindung gesetzt, um die Empfindlichkeit nach der Harmsschen[1]) Methode zu kontrollieren. Ein Skalenteil entsprach $2-3 \cdot 10^{-4}$ elektrostatischen Einheiten. Sowohl das Elektrometer, wie auch die Akkumulatorenbatterie befanden sich in einem erdabgeleiteten Metallkasten.

Dem Ende der Bleiröhre P gegenüber befand sich die oben erwähnte Platte R, auf die möglichst *schräg* von der Seite die Röntgenstrahlen fielen. Durch die Bleiröhre war der Auffänger gegen die Röntgenstrahlen geschützt. Bei S befand sich (vgl. Fig. 2) ein an der Stelle T eingeengter, leicht drehbarer Schliff.

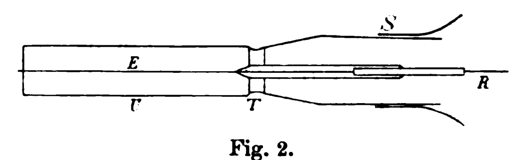


Fig. 2.

Die Fortsetzung des Schliffes bildete ein 75 cm langes, 5 cm weites, mit einer Mischung aus Paraffin und Wachs ausgefülltes Glasrohr U, durch welches der an der Stelle T eingeschmolzene Draht eingeführt war. An den Draht E, an welchem die Platte R befestigt war, konnte eine hohe Spannung gelegt werden. Wenn R positiv geladen wurde, so verzögerte die Spannung die von R durch D nach Z gelangenden sekundären Kathodenstrahlen. Das Rohr U war noch mit Stanniol bedeckt und zur Erde abgeleitet, wodurch man gegen elektrische Störungen geschützt war.

Die Entfernung zwischen R und D betrug 1,5 cm, von D bis Z 1 cm.

1) F. Harms, Physik. Zeitschr. 1903. p. 47.

An den Schliff S war auch noch eine Kreisteilung angebracht, an welcher man die verschiedenen Inzidenzwinkel, unter welchen die Röntgenstrahlen auf die Platte R fielen, ablesen konnte.

Die Sekundärröhre war mit einer Quecksilberpumpe verbunden, welche ein sehr gutes Vakuum lieferte. Um die Metalle vor Quecksilberdämpfen zu schützen, wurde eine weite, fast 2 m lange mit Schwefelkörnchen gefüllte Röhre dazwischen geschaltet. Auf beiden Seiten des Schwefels befanden sich in der Leitung je fünf Kupferspiralen, welche dazu dienten, den Schwefeldampf einerseits von der Pumpe, andererseits von der Röhre abzuhalten. Um das Vakuum möglichst zu erhöhen, war gleich an der Sekundärröhre ein sackförmiges Gefäß angeblasen, welches mit kleinen Stücken durch Glühen von Kokosnußschale hergestellter Kohle ausgefüllt war. Die Kohle wurde unter fortwährendem Pumpen so lange auf 320° gehalten, bis sie nur noch ganz wenig Gas abgab. Dann wurde das die Kohle enthaltende Gefäß in einen mit flüssiger Luft gefüllten Dewarschen Becher gebracht, wodurch das Vakuum so hoch stieg, daß bei weiterem Pumpen keine Luftblasen mehr erschienen.

§ 2. Ausführung der Versuche.

Bei der Ausführung der Beobachtungen wurde auf folgende Weise verfahren. Von dem Platz des Fernrohres aus konnte das Induktorium in Gang gesetzt und der Ausschlag am Elektrometer von der Ruhelage aus beobachtet werden. Es wurde zunächst die Spannung an der Röntgenröhre und der sich nach 30 Sek. am Elektrometer einstellende Ausschlag gemessen. Dann wurde an die Platte R eine positive Spannung gelegt, die Potentialdifferenz an der Röntgenröhre nochmals kontrolliert und der verkleinerte Ausschlag gemessen, den das Elektrometer nach 30 Sek. angab. Es wurde bei jedem Versuche zuerst der Elektrometerausschlag abgelesen bei ungeladenem R und dann die Abnahme der Zahl der Skalenteile nach angelegter Spannung oder umgekehrt, so daß eine eventuelle schwache Veränderung der Intensität oder Härte der Röntgenröhre in Rechnung gezogen werden konnte; es kommt immer nur auf die relative Abnahme an. Dank der kurzen Exposi-

tionsdauer blieben die Röntgenröhren für viele Versuche unverändert. Die Isolation am Elektrometer war eine vorzügliche; eine Ladung auf 100 Skt. nahm in einer Minute nur um 2 Proz. ab. Um nicht viel Zeit zwischen den einzelnen Versuchen zu verlieren, konnte der Torsionskopf des Elektrometers vom Beobachtungsplatz aus mit einem zur Erde abgeleiteten Draht berührt werden.

Die positive Spannung lieferte eine kleine Influenzmaschine, welche unmittelbar an der Zuleitung zur Platte R stand. Für kleine Spannungen wurde eine Akkumulatorenbatterie gebraucht. Durch Regulierung der Tourenzahl des Motors und durch eine Spitzenanordnung konnte das Potential allmählich erhöht werden. Vom positiven Pol der Influenzmaschine gingen Leitungen zu R, zum die Spannung messenden Elektrometer und zu einer in Paraffin eingegossenen Messingplatte. Neben dem Fernrohr befand sich ein Tischchen, von dem aus der Beobachter mittels eines Räderwerkes ein erdabgeleitetes Drahtbüschel an die Messingplatte nähern und auf diese Weise das Potential beliebig variieren konnte.

Alle Zuleitungen waren durch weite, mit Paraffin ausgefüllte Röhren gezogen.

Die ersten Versuchsreihen wurden mit einer verhältnismäßig weichen Röntgenröhre ausgeführt; die Spannung betrug 35000 Volt. Es wurden die Geschwindigkeiten der Elektronen gemessen, welche an *Platin*, *Aluminium* und *Ruß* erzeugt wurden; ferner wurde auch die Abhängigkeit der Zahl der erzeugten negativen Teilchen von der Politur des Metalles und des Winkels untersucht, unter welchem die Röntgenstrahlen auf die Platte fielen. Dann wurden dieselben Messungen mit einer Röntgenrohre von 65000 Volt Spannung gemacht. Mit einer „100000 Volt"-Röhre konnten nur bei Platin die verschiedenen Geschwindigkeiten der Sekundärstrahlen bestimmt werden, während bei Aluminium und Ruß nur die Maximalgechwindigkeit gemessen wurde, weil der Effekt zu schwach war. Bei allen den Röhren bestand die Antikathode aus Platin. Es wurde auch eine Versuchsreihe mit Strahlen gemacht, welche aus einer Röntgenröhre mit Aluminiumantikathode kamen, wobei es sich herausstellte, daß, obwohl die Spannung 58000 Volt betrug, die Maximalgeschwindigkeit der

erzeugten Elektronen kleiner war, als bei einer 35000 Volt-Röntgenröhre mit Platinantikathode. Es wurden ferner auch noch die Geschwindigkeiten der sekundären Kathodenstrahlen gemessen, welche von durch eine Bleischicht filtrierten Röntgenstrahlen erzeugt wurden.

Das Vakuum war bei allen Versuchen sehr hoch; die im nächsten Abschnitt angegebenen Resultate wurden in dem durch Kohle und flüssige Luft erhöhten Vakuum gefunden.

§ 3. Beobachtungsresultate.

1. Was die Abhängigkeit der Menge der sekundären Kathodenstrahlen von der *Natur* des bestrahlten Materiales bei *derselben Spannung* der Röntgenröhre betrifft, zeigt Platin unter den von mir untersuchten Körpern den stärksten Effekt, bei Aluminium sinkt die Zahl der erzeugten Elektronen in Vergleich mit Platin ungefähr auf ein Drittel, bei Ruß auf ein Viertel. Als Beispiel sollen die folgenden Zahlen angegeben werden: zeigt das Elektrometer für Platin einen Ausschlag von 162.3 Skt. an, so beträgt der Ausschlag für Aluminimum 65,5 Skt., für Ruß 48,2 Skt. Aus dem Verhalten der untersuchten Metalle kann man schließen, *daß, je größer die Dichte des bestrahlten Körpers ist, die Emission der Elektronen desto stärker wird.*

2. Die *Anzahl der emittierten Elektronen nimmt ab mit der Abnahme der Intensität der primären Röntgenstrahlen.*

3. *Die Intensität der erzeugten Kathodenstrahlung ist bei verschiedener Härte der Röntgenröhre verschieden.* Bei einer gewissen Qualität der Strahlen scheint der Effekt ein Maximum zu erreichen, während sowohl durch härtere wie auch durch weichere Strahlen weniger Elektronen erzeugt werden. Bei meinen Versuchen lag der Maximaleffekt etwa bei 70000 Volt Spannung der Röhre; mit zunehmender Härte nahm dann die Zahl der sekundären Elektronen ab. Dies ist jedenfalls auch auf die Abnahme der Intensität der Röntgenstrahlen zurückzuführen.

4. *Die Politur des Platins und Aluminiums hat auf den Effekt keinen Einfluß.* Dies Resultat ist einleuchtend, wenn man bedenkt, daß die Elektronen im Innern des Atoms erzeugt werden.

5. Die Röntgenröhre war zuerst so eingestellt, daß die Röntgenstrahlen möglichst schräg auf die Platte R fielen. Wurde die Platte R gedreht, so nahm der Ausschlag des Elektrometers ab; bei einem Winkel von 40° gegen die Anfangslage, war die Zahl der emittierten Elektronen etwa um 20 Proz. kleiner. *Die Emission der sekundären Kathodenstrahlen ist also um so größer, je schiefer der Inzidenzwinkel der primären Röntgenstrahlen ist.* Man hat hier ein analoges Verhalten wie bei den durch Kathoden- und Kanalstrahlen erzeugten Sekundärstrahlen.[1])

6. Was die Geschwindigkeiten der an Platin erzeugten Kathodenstrahlen betrifft, so zeigte es sich, daß sich die Menge der nach dem Auffänger gelangenden Sekundärstrahlen erst dann um 18 Proz. verkleinerte, wenn die angelegte, verzögernde positive Spannung 1500 Volt betrug. Wurde eine kleinere Spannung angelegt, dann war keine Änderung am Elektrometer in bezug auf den absoluten Effekt zu merken. Wir können daraus schließen, daß sicher verschwindend wenig Kathodenstrahlen (relativ zu der Gesamtstrahlung) erzeugt werden, deren Geschwindigkeit kleiner als 1500 Volt ist. Wird nach Anlegung der positiven Spannung V an die Platte R der Ausschlag am Elektrometer um einen bestimmten Bruchteil β verringert, so kommt das erstens daher, daß die Sekundärstrahlen, deren Geschwindigkeit der angelegten Spannung gleich ist, infolge der Verzögerung an der Oberfläche des bestrahlten Körpers zurückgehalten werden; ferner wird auch ein gewisser Teil x infolge der Zerstreuung der Kathodenstrahlen im elektrischen Felde nicht mehr an den Auffänger gelangen. Zieht man den Bruchteil x von β ab, so gibt der Rest die Menge der Elektronen an, deren Geschwindigkeit gleich „V-Volt ist".

Man kann durch folgende Überlegung ausrechnen, wie groß ungefähr x bei den verschiedenen Spannungen V ist. Bewegt sich das erzeugte Elektron in der xy-Ebene, ist ferner v die Anfangsgeschwindigkeit und α der Winkel, unter welchem das Elektron den Körper verläßt, f die verzögernde Kraft auf die

1) Vgl. Chr. Füchtbauer, Verh. d. Deusch. Physik. Ges. 1906, p. 394 u. J. Laub, Ann. d. Phys. 23. p. 285. 1907.

Einheitsladung in der Richtung x normal zur Fläche, e die Ladung des Elektrons, so hat man bekanntlich die Gleichungen:

$$(1) \quad \begin{cases} m\dfrac{d^2 x}{dt^2} = -ef, \\ m\dfrac{d^2 y}{dt^2} = 0. \end{cases}$$

Durch Integration erhält man die Ausdrücke:

$$(2) \quad \begin{cases} x = -\dfrac{\varepsilon y^2}{4a\sin^2\alpha} + y\operatorname{cotg}\alpha, \\ y = \dfrac{2a}{\varepsilon}\left\{\cos\alpha - \sqrt{\cos^2\alpha - \dfrac{x}{a}\varepsilon}\right\}\sin\alpha, \end{cases}$$

wobei gesetzt ist:

$$aef = \frac{mv^2}{2}\varepsilon,$$

(a ist die Entfernung des bestrahlten Körpers vom Auffänger). Man sieht, daß für $\cos\alpha < \sqrt{\varepsilon}$, x nicht mehr gleich a werden kann. Andererseits darf y nicht größer werden als die halbe Breite b des Auffängers, wenn die Strahlen noch auf den Auffänger fallen sollen. Setzt man in den Gleichungen (2) $y = b$, $x = a$, so erhält man, indem man noch $\sin\alpha$ durch α ersetzt (was bei uns bis auf 2 Proz. gestattet ist), für den Winkel α die Gleichung:

$$\alpha = \frac{b}{2a}(1 \pm \sqrt{1-\varepsilon}),$$

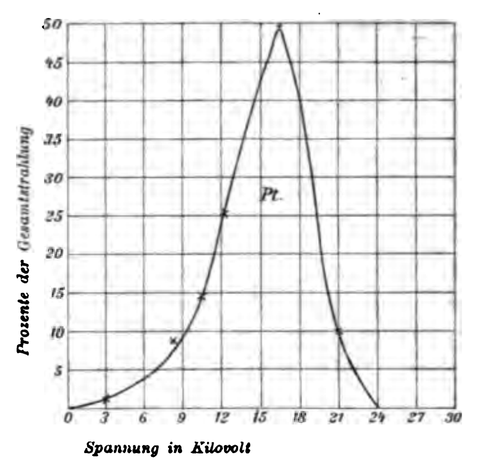
$$\left(\varepsilon = \frac{2aef}{mv^2} = \frac{2eV}{mv^2}\right).$$

Die Größe des Teiles x wird von der Differenz des Winkels α und des Öffnungswinkels abhängen, welche die sekundären Kathodenstrahlen mit dem Auffänger bilden. (Bei den Versuchen betrug der Öffnungswinkel 0,2 cm). Es wurde immer der Wert x berechnet mit Hilfe der letzten Gleichung und bei den verschiedenen Spannungen in Rechnung gezogen als Korrektionsglied.

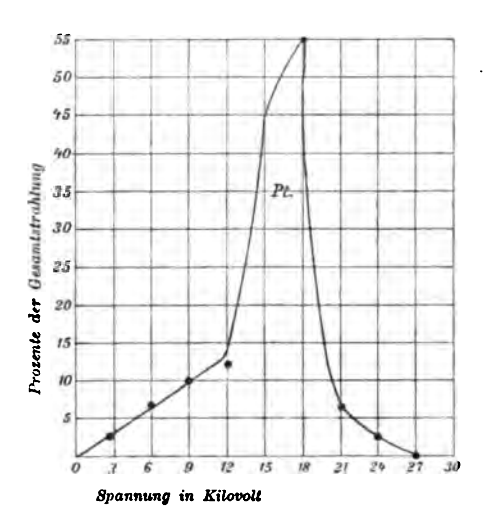
Aus den folgenden Kurven überblickt man die Geschwindigkeitsverteilung der erzeugten sekundären Kathodenstrahlen bei Platin. Die Kurve I bezieht sich auf die Röntgenröhre, deren Spannung 35000 Volt betrug. Man sieht, daß der größte Teil der erzeugten Sekundärstrahlen im Gebiete 10000 bis 20000 Volt liegt, während die Maximalgeschwindigkeit 24000 Volt beträgt. Wurde die positive Spannung über 24000 Volt erhöht, so blieb das Elektrometer stromlos.

Bei der härteren Röntgenröhre von der Spannungsdifferenz 65000 Volt betrug die Maximalgeschwindigkeit 27000 Volt, bei der Röhre von zirka 100000 Volt betrug die Maximalgeschwindigkeit 29500 Volt.

Man kann mit Bestimmtheit schließen: *Mit der Zunahme der Härte der Röntgenröhren nimmt die Maximalgeschwindigkeit der erzeugten Elektronen zu.*



Kurve I. Spannung der Röntgenröhre = 35000 Volt.

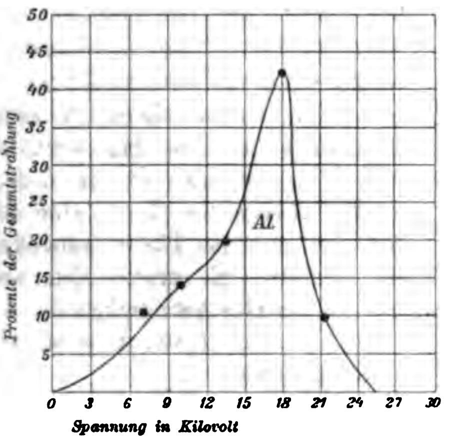


Kurve II. Spannung der Röntgenröhre = 65000 Volt.

7. Die Geschwindigkeitsverteilung bei Aluminium ist aus der Kurve III zu ersehen. Die kleinsten zur Messung gelangenden Geschwindigkeiten sind dieselben wie Platin, hingegen ist die Maximalgeschwindigkeit etwas größer.

Die Geschwindigkeitsverteilung bei Ruß ist dieselbe wie bei Aluminium.

Auch Aluminium und Ruß wurden mit harten Röntgenstrahlen bestrahlt, wobei es sich wieder herausstellte, daß die Maximalgeschwindigkeit etwa um 8 Proz. größer als boi Platin ist.



Kurve III. Spannung der Röntgenröhre = 85000 Volt.

8. Bei Verwendung einer Röntgenröhre mit Aluminiumantikathode zeigte sich, daß, obwohl ihre Spannung 58000 Volt betrug, die Maximalgeschwindigkeit der sowohl an der Platin- wie auch an der Aluminiumplatte erzeugten Kathodenstrahlen um etwa 10 Proz. kleiner war als die entsprechende Geschwindigkeit bei der Bestrahlung mit der 35000 Volt-Röhre und Platinantikathode. Nun ist ja bekanntlich die Intensität der X-Strahlen, die in einer Röhre erzeugt werden, deren Antikathode aus Aluminium besteht, viel kleiner als bei einer Röhre mit Platinantikathode; andererseits gelten aber auch die Röntgenstrahlen einer Röhre mit Aluminiumantikathode als viel weicher.

Um nun zu entscheiden, ob die Verkleinerung der Maximalgeschwindigkeit von der schwächeren Intensität oder „Weichheit“ der Strahlen herrührt, wurde folgender Versuch ausgeführt: Zwischen die Sekundärröhre und die aus der *Platin*antikathode kommenden Röntgenstrahlen wurden solange dünne Aluminiumscheiben geschoben, bis die Menge der erzeugten Elektronen gleich derjenigen war, welche bei der Bestrahlung durch die Röhre mit Aluminiumantikathode erzeugt wurden. Die auf solche Weise hervorgebrachte Schwächung der Intensität

der Röntgenstrahlen hatte keinen Einfluß auf die Maximalgeschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen. Man kann daher sagen: *die Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen wächst mit der Härte der Röntgenröhre, ist aber unabhängig von der Intensität der primären Strahlung.*

9. Um nun zu sehen, ob sich die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlung ändert, wenn nur harte Strahlen auf ein Metall fallen, wurden die in der „65000 Volt"-Röntgenröhre erzeugten *X*-Strahlen durch eine Bleischeibe filtriert, so daß unter den auf das Platin auftreffenden Strahlen die weichen sicher fehlten. Es zeigte sich aber kein merklicher Unterschied in der Geschwindigkeit der erzeugten Kathodenstrahlen; die Geschwindigkeit war dieselbe wie im Falle ohne Filtration der Röntgenstrahlen.

§ 4. Deutung der Versuchsresultate.

Um die Entstehung der sekundären Strahlen zu deuten, wäre die einfachste Annahme, daß es die freien Elektronen des entsprechenden Metalles sind, welche durch den auftreffenden Röntgenimpuls beschleunigt werden. Nun hat aber W. Wien gezeigt, daß die Geschwindigkeit der von Röntgenstrahlen sekundär erzeugten Kathodenstrahlen zu groß ist, um durch die beschleunigende Wirkung des von den Röntgenstrahlen herrührenden elektrischen Feldes erklärt zu werden. Wien stellte zuerst in seiner Arbeit „Über die Energie der Kathodenstrahlen im Verhältnis zur Energie der Röntgen- und Sekundärstrahlen" die Hypothese auf, daß die Energie der sekundären Kathodenstrahlen aus dem Innern der Atome selbst stamme, so daß die Wirkung der Röntgenstrahlen nur eine auslösende sei; durch die *X*-Strahlen werden die Atome in eine Art radioaktiven Zustand versetzt.

In einer späteren Abhandlung[1]) stellt Wien, indem er die Planck-Einsteinsche Theorie der Strahlung auch auf die Röntgenstrahlen ausdehnt, eine neue Hypothese auf, welche auch geeignet ist, die große Geschwindigkeit der Sekundärstrahlung zu erklären. Nach der Hypothese[2]) sind es die in

1) W. Wien, Gött. Nachr. 1907.

2) Diese Hypothese hat auch Hr. Stark aufgestellt.

den Röntgenstrahlen enthaltenen Energiequanten, welchen die sekundären Kathodenstrahlen ihre Energie verdanken, denn „das Elementarquantum ist diejenige Energiemenge, welche von einem Atom in der Form von Strahlung aufgenommen oder abgegeben wird, um ein Elektron aus dem Atom zu treiben oder in das Atom aufzunehmen.“

Die vorliegenden experimentellen Tatsachen scheinen mir besonders aus folgenden Gründen für die zweite Wiensche Hypothese zu sprechen; sie bilden auch zugleich, falls man die Röntgenstrahlen als Ätherwellen von sehr kleiner Länge betrachtet, eine Stütze für die Lichtquantentheorie. Es ergibt sich nämlich für die Geschwindigkeit der durch Röntgenstrahlen erzeugten Kathodenstrahlen die Gleichung:

$$v = \sqrt{\frac{2hc}{\lambda m}},$$

wobei $h = 6{,}548 \,.\, 10^{-27}$, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, m die Masse des Elektrons ist. Setzt man λ gleich von der Ordnung 10^{-9} cm, so muß notwendig v von der Ordnung 10^{-9} cm/sec werden, was mit der Beobachtung übereinstimmt.

Man sieht aus der obigen Formel, daß die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen mit der Härte der Röhre (λ) wachsen muß. Und in der Tat ergaben die Versuche, daß die Maximalgeschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen je nach der Härte der Röntgenröhren zwischen 24000—30000 Volt variiert.

Bekanntlich besitzen die beim photoelektrischen Effekt erzeugten Elektronen Geschwindigkeiten von der Größenordnung 10^7 cm/sec. Hat man es bei der Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht und Röntgenstrahlen mit einem radioaktiven Vorgang zu tun, ist die Rolle des Lichtes nur eine auslösende, so erscheint es kaum erklärlich, daß die Geschwindigkeiten der durch Licht und *X*-Strahlen erzeugten Teilchen so wesentlich voneinander variieren. Nach der Lichtquantenhypothese müssen die „photoelektrischen“ Elektronen eine ca. 1000 mal kleinere Geschwindigkeit besitzen, wenn man in die Formel für die Geschwindigkeit die Wellenlänge des ultravioletten Lichtes einsetzt.

Die Maximalgeschwindigkeit der erzeugten Elektronen

scheint nach den Versuchen nicht wesentlich von dem Material abzuhängen, das die Sekundärstrahlen aussendet. Auch das fordert die zweite Wiensche Hypothese.

Geben die im Röntgenstrahl enthaltenen Energiequanten unabhängig voneinander ihre Energie an die absorbierenden Elektronen des getroffenen Körpers ab, so muß natürlich die Geschwindigkeitsverteilung und insbesondere die Maximalgeschwindigkeit der erzeugten Kathodenstrahlen von der Intensität der auffallenden Röntgenstrahlen unabhängig sein, was mit dem Experiment vorzüglich übereinstimmt. Hingegen muß die Menge der aus dem Körper herauskommenden Elektronen unter sonst gleichen Umständen, der Intensität der erzeugenden Röntgenstrahlen, wie es auch die Erfahrung zeigt, proportional sein.

Schließlich möchte ich noch erwähnen, daß das analoge Verhalten der α, β, γ-Strahlen in bezug auf Ionisationswirkungen auf Grund der Lichtquantentheorie leicht verständlich ist. Denn nach der Quantenhypothese muß man sich die Energie eines sich fortpflanzenden Röntgenstrahles nicht kontinuierlich über den Raum verteilt denken, vielmehr besteht seine Energie aus einer *endlichen Zahl* von Elementarteilchen, welche als Ganze absorbiert werden. Die Energie der Röntgenstrahlen kann nach dieser Auffassung nicht aus beliebig vielen und beliebig kleinen Teilchen bestehen; die Röntgenstrahlen verhalten sich in energetischer Hinsicht nicht wesentlich verschieden von den materiellen α- und β-Strahlen. (Vgl. H. W. Bragg, Trans. Roy. Soc. of S. A. p. 94. 1907. Bragg stellt die Hypothese auf, daß die X-Strahlen aus neutralen Teilchen bestehen. Auf die in der Arbeit beschriebenen Versuche hoffe ich in einer nächsten Mitteilung zurückzukommen.)

Was die Zahl der aus dem bestrahlten Körper herauskommenden Elektronen betrifft, wird diese Zahl vom Verhältnis des Absorptionskoeffizienten der Röntgenstrahlen zu dem der Kathodenstrahlen für das entsprechende Material abhängen, und zwar je größer dieses Verhältnis bei einem Körper ist, desto größeren Effekt wird man erwarten. Nun ist für schnelle Kathodenstrahlen und harte Röntgenstrahlen das genannte Verhältnis bei Platin etwa 10mal so groß wie bei Aluminium; die Beobachtungen zeigen auch, daß bei Platin zirka dreimal

so viel Strahlen aus dem getroffenen Körper herauskommen wie bei Aluminium.

Aus demselben Grund ist auch die Abhängigkeit der Intensität der erzeugten Kathodenstrahlung von der Härte der Röntgenröhre leicht zu deuten. Mit zunehmender Härte wird der Absorptionskoeffizient für die Röntgenstrahlen bekanntlich kleiner, die *X*-Strahlen dringen in sehr tiefe Schichten ein, so daß die ausgetriebenen Elektronen nicht mehr infolge der Absorption an die Oberfläche des Körpers gelangen können.

Die Messungen zeigen, daß um so mehr sekundäre Kathodenstrahlen aus dem Körper herauskommen, je schiefer der Inzidenzwinkel der primären Röntgenstrahlen ist. Diese Tatsache läßt sich analog deuten, wie bei den durch Kathodenstrahlen[1]) erzeugten Elektronen. Die Trennung eines Elektrons vom Atom ist nach der Wien-Starkschen Hypothese mit der Absorption eines Energiequantums verbunden. Die auffallenden Röntgenstrahlen behalten sicherlich zum großen Teil auch innerhalb des Körpers ihre ursprüngliche Richtung, sie werden daher bei normaler Inzidenz in tiefe Schichten eindringen, während sie bei streifender Inzidenz schon in den äußersten Schichten absorbiert werden. Die bei senkrechter Inzidenz der Röntgenstrahlen ausgetriebenen Elektronen entstehen dann auch in tiefen Schichten des bestrahlten Körpers, und ein Teil wird gar nicht mehr an die Oberfläche des Körpers kommen, sondern schon im Innern absorbiert werden.

Es zeigte sich, daß die kleinste zur Messung gelangende Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen von der Härte der Röntgenstrahlen unabhängig ist; auch bei der Verwendung von durch Blei filtrierten Röntgenstrahlen trat keine Änderung ein. Daraus kann man schließen, daß die langsameren sekundären Kathodenstrahlen nicht nur durch die in einem *X*-Strahlenbündel immer enthaltenen weichen Strahlen, sondern auch durch die sekundären schnellen Kathodenstrahlen erzeugt werden.

Zusammenfassung.

Beim Auftreffen von Röntgenstrahlen auf einen Körper werden neben den sekundären Röntgenstrahlen auch Kathoden-

1) J. Laub, l. c.

strahlen erzeugt, deren Menge desto größer ist, je größer die Dichte des betreffenden Körpers ist. Die Intensität der sekundären Kathodenstrahlen hängt sowohl von der Intensität wie auch von der Härte der primären Röntgenstrahlen ab; es ist auch ferner eine Abhängigkeit von dem Inzidenzwinkel der primären *X*-Strahlen vorhanden, analog wie bei den Kathoden- und Kanalstrahlen. Die Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen wächst mit der Härte der erzeugenden Röntgenstrahlen, hingegen ist sie unabhängig von der Intensität. Die Messungen wurden bei Platin, Ruß und Aluminium ausgeführt. Die erhaltenen Resultate scheinen für die Lichtquantenkonstitution der Röntgenstrahlen zu sprechen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Geheimrat Wien für die vielen Anregungen, wie auch für das große Interesse zu danken, welches er stets meinen Untersuchungen entgegenbringt.

Würzburg, Physik. Inst., im März 1908.

(Eingegangen 3. Juni 1908.)

Anmerkung bei der Korrektur: Aus einer mir soeben zugesandten Abhandlung „H. W. Bragg und J. P. V. Madsen, An experimental investigation of the nature of γ-rays' (Trans. Roy. Soc. of S. A. May 1908) ersehe ich, daß die Herren Bragg und Madsen behaupten, die Wiensche Hypothese (Gött. Nachr. 1907) über die Entstehung der Kathodenstrahlen beim Auftreffen von *X*-Strahlen auf einen Körper setze voraus, daß die Energie des sekundären Elektrons aus dem Innern des Atoms stamme. Ich möchte darauf hinweisen, daß die von den Herren Bragg und Madsen geäußerte Ansicht offenbar auf einem Mißverständnis beruht. Denn nach der Lichtquantenhypothese verdanken die sekundären Kathodenstrahlen ihre Energie den in dem *X*-Strahlenbündel enthaltenen Energiequanten, und liegt doch gerade diese Anschauung der für die Geschwindigkeit der sekundären Elektronen abgeleiteten Gleichung:

$$v = \sqrt{\frac{2\,h\,c}{\lambda\,m}}$$

zu grunde.

3. *Über den wesentlichen Einfluß von Spuren nitroser Gase auf die Kondensation von Wasserdampf;*
von Erich Pringal.

(Aus der Marburger Dissertation vom 24. Januar 1908, mit einigen Zusätzen.)

Alle Fälle, in denen eine Kondensation von Wasserdampf stattfindet, lassen sich zwanglos in zwei Gruppen teilen: die freiwilligen und die erzwungenen Kondensationen.

Unter „freiwilliger Kondensation" soll dabei diejenige verstanden werden, welche bereits ohne Übersättigung des Wasserdampfes in bezug auf reines Wasser eintritt, während mit „erzwungener Kondensation" diejenige bezeichnet werden soll, welche erst erfolgt, nachdem auf irgend eine Weise eine, wenn auch vielleicht geringe, Übersättigung hervorgerufen ist. Als Beispiel für die erzwungene Kondensation können der Tau und der gewöhnliche atmosphärische Nebel dienen, die beide erst auftreten, nachdem durch Abkühlung der Luft der Druck des in ihr enthaltenen Wasserdampfes ein wenig unter den Sättigungsdruck gesunken ist. Experimentell wird die erzwungene Kondensation u. a. hervorgerufen durch adiabatische Druckerniedrigung. Zu den freiwilligen Kondensationen dagegen gehören z. B. die Nebel, welche hygroskopische Dämpfe wie Schwefelsäureanhydrid (SO_3) oder Salpetersäureanhydrid (N_2O_5) in Berührung auch mit in bezug auf reines Wasser nicht gesättigter Luft hervorrufen.

Unter Berücksichtigung der Arbeiten von Coulier und Maskart, Aitken, J. Kiessling, R. v. Helmholtz, C. T. R. Wilson u. a. (Zitate vgl. die Dissertation) können wir daher folgendes Schema aufstellen:

Tabelle I.

Erzwungene Kondensation tritt ein in	staubhaltigen Gasen	unterhalb der Ionengrenze
	staubfreien, ionisierten Gasen	von der Ionengrenze ab
	staub- und ionenfreien Gasen	erst bedeutend oberhalb der Ionengrenze
Freiwillige Kondensation tritt ein in	Gasen, welche hygroskopische Substanzen enthalten	schon in ungesättigter oder eben gesättigter Atmosphäre

Hierbei ist unter „Ionengrenze" diejenige adiabatische Entspannung verstanden, bei welcher die Kondensation an den Ionen einsetzt. In Luft, Sauerstoff und Stickstoff ist dazu eine Druckerniedrigung von etwa 15 cm Quecksilber erforderlich, in Wasserstoff eine solche von ungefähr 21 cm, wenn die betreffende Gasatmosphäre mit Wasserdampf gesättigt ist.

Frühere Untersuchungen.

Meine Untersuchungen bezweckten die definitive Lösung einiger Fragen, welche bei der Arbeit von E. Barkow[1]) aufs neue aufgetaucht waren, nämlich der Frage nach der kondensierenden Wirkung des Ozons und derjenigen nach der Rolle, welche hierbei die Oxyde des Stickstoffs spielen. Bei seinen Versuchen über die Wirkung, welche Ozon auf die Kondensation von Wasserdampf ausübt, hatte E. Barkow schon beim Einleiten des ozonisierten Sauerstoffs in das Versuchsgefäß eine freiwillige Kondensation erhalten. Die Stärke der freiwilligen Nebelbildung schwankte je nach der Menge des in das Gefäß eingelassenen Ozons. War nur wenig davon eingetreten, so war der Nebel so fein, daß er nur mit gesammeltem Bogenlicht wahrgenommen werden konnte. Diesen Nebel nannte E. Barkow „blauen Nebel"; da seine Färbung aber nicht ausgesprochen blau ist, sondern mit ebensoviel Recht als grau-weiß bezeichnet werden kann, soll dieser Nebel im folgenden, um allen Mißverständnissen vorzubeugen, „feiner

1) E. Barkow, Diss. Marburg 1906; Ann. d. Phys. **23.** p. 317. 1907.

Dunst" genannt werden. Bei Einleitung größerer Mengen Ozons wurde der Nebel immer dichter und erfüllte schließlich das Gefäß in mächtigen, auch bei Tageslicht sichtbaren, weißlich-grauen Wolken.

Wurde das Gas in dem Gefäß sich selbst überlassen, so setzte sich zwar der leicht sichtbare Nebel im Verlaufe einiger Stunden, es blieb aber stets ein feiner Nebel zurück von der Art, wie er beim Einlassen von wenig Ozon aufgetreten war. Er bestand aus sehr kleinen Tröpfchen, wie man in gesammeltem Bogenlicht direkt sehen und aus dem Fehlen jeglicher Beugungserscheinungen schließen konnte. Er besaß keine merkliche Fallgeschwindigkeit und hielt sich unter Umständen mehrere Tage lang.

Wollte man das selbständige Sichsetzen des feinen Nebels nicht abwarten, sondern schlug ihn mit einer Expansion unter Vergrößerung der Tropfen nieder, so trat er sehr häufig wieder in derselber Stärke auf, wenn nach der Entspannung neues, nicht ozonisiertes Gas (Luft oder Bombensauerstoff) in das Gefäß geleitet wurde. Belichtung mittels Sonnen- oder Bogenlichtes begünstigte diesen Vorgang, obwohl durch die Glaswände des Ballons die ultravioletten Strahlen nicht hindurchdrangen.

Auf Grund seiner Untersuchungen schloß nun E. Barkow[1]), daß diese freiwillige Nebelbildung, dieser „feine Dunst", nicht durch Ozon an sich, sondern durch die Bildung von Stickoxyden veranlaßt sei. Zugleich äußerte er die Vermutung, die Bildung dieser Stickoxyde möchte vielleicht erst in dem Nebelgefäße stattfinden, indem das Ozon den ihm infolge der Unreinheit des benutzten Sauerstoffs beigemengten Stickstoff noch nachträglich zu oxydieren vermöge. Diese Punkte aufzuklären, war meine Aufgabe.

Die Frage, ob reines Ozon die Kondensation von Wasserdampf begünstige, war zwar auch schon früher aufgeworfen worden, hatte aber, ebenso wie diejenige nach seiner oxydierenden Wirkung auf Stickstoff, von den verschiedenen Forschern verschiedene Beantwortung gefunden. Während M. E. Maskart[2])

---

1) E. Barkow, Diss. Marburg 1906. p. 40, 46, 52; Ann. d. Phys. **23**. p. 340 bzw. 332. 1907.

2) Zitate vgl. meine Dissertation.

und G. Meissner[1]) sich auf Grund ihrer Versuche für eine *direkte*, die Kondensation begünstigende Wirkung ozonisierten Sauerstoffs ausprechen zu müssen glaubten, waren R. v. Helmholtz und F. Richarz[2]) sowie J. S. Townsend[3]) zu dem entgegengesetzten Ergebnis gekommen. Ebenso stehen sich die Ergebnisse der Untersuchungen von G. Meissner und L. Carius[1]) über die Oxydation des Stickstoffs gegenüber. Carius bestreitet eine solche, während Meissner sie nachgewiesen zu haben glaubt.

Sollte sich eine direkte Lösung dieser Frage infolge der schwierigen Beschaffung ausreichender Mengen völlig reinen Sauerstoffs als unmöglich erweisen, so sollte wenigstens die Frage geklärt werden, ob die Anwesenheit von Stickstoff bzw. dessen Oxyden für die Entstehung des Nebels von wesentlicher Bedeutung sei, und zwar sollte dies auf dem Wege geschehen, daß der Sauerstoff fortschreitend immer mehr von den Spuren beigemengten Stickstoffs befreit wurde.

Eigene Untersuchungen.

I. Versuche über sofortige Wirkung ozonisierter Gase.

Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen die bereits von E. Barkow benutzte der adiabatischen Entspannung.[4])

Die bei den Kondensationen entstehenden Nebel wurden beobachtet, indem man entweder durch sie gegen eine in einer Entfernung von etwa $4^1/_2$ m aufgestellte Lichtquelle (Gasglühlicht) blickte, oder das Gefäß durch eine seitlich aufgestellte Bogenlampe belichtete, falls der Nebel für die erste Art der Beobachtung zu schwach war.

Bei der Frage, ob Ozon die Nebelbildung begünstigt, ist die Hauptschwierigkeit die Beschaffung der nötigen Mengen völlig reinen Sauerstoffs. Derartige Mengen eines völlig reinen Gases, wie sie zu den Versuchen notwendig sind, sind umständlich herzustellen und können nicht in Gasometern aufgesammelt werden, weil sonst das hierbei benutzte Sperrwasser

1) Zitate vgl. meine Dissertation.

2) R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. **40.** p. 167, 175, 194, 195. 1890.

3) J. S. Townsend, Proc. Phil. Soc. Cambr. **10.** p. 52. 1899.

4) E. Barkow, Ann. d. Phys. **23.** p. 318. 1907.

neue Verunreinigungen in dem Gas verursacht. Das Gas direkt aus dem Entwickelungsapparat in das Nebelgefäß zu leiten, war aber, der stets schwer zu regulierenden Gasentwickelung wegen, nicht wohl durchführbar.

Nun hatte aber E. Warburg[1]) mit Sicherheit nachgewiesen, daß nitrose Gase in Gegenwart von Ozon leicht in verdünnter, 0,2 proz. Natronlauge absorbiert werden. Es wurde daher versucht, auf diese Weise den zur Verfügung stehenden Sauerstoff möglichst weitgehend zu reinigen.

a) Vorversuche mit Luft.

Um schrittweise vorzugehen wurde erst ein Versuch mit atmosphärischer Luft ohne Vorsetzen von Natronlauge angestellt. Die Versuchsanordnung wurde dabei so getroffen, daß die Luft auf folgendem Wege in das Nebelgefäß gesogen wurde:

Sie durchstrich erst ein Wattefilter, dann eine zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllte Waschflasche, die zugleich als Abschluß des nun folgenden Ozonisators (nach Berthelot) nach dieser Seite hin diente. Auf der anderen Seite schloß sich an den Ozonisator eine etwa 1 m lange Glasröhre von ungefähr $1^1/_2$ cm Durchmesser, welche bei diesem Versuch leer blieb, später aber soweit wie möglich mit verdünnter Natronlauge gefüllt wurde. Nach Passieren eines zweiten Glaswollefilters, das eingesetzt war, um das Mitreißen von Wassertröpfchen bei den späteren Versuchen zu verhindern, gelangte die Luft endlich in das Nebelgefäß. Das Waschrohr war an beiden Seiten nahezu rechtwinkelig in die Höhe gebogen, um ein Mitreißen der Flüssigkeit zu verhindern.

Hinzuzufügen ist noch, daß vor dem zweiten Filter ein Glashahn eingesetzt und über ihm ein seitliches Ansatzrohr angeschmolzen war, das durch einen Hahn verschlossen werden konnte. Durch entsprechende Stellung der Hähne konnte auf diese Weise das Nebelgefäß entweder mit dem Ozonisator oder mit der Außenluft in Verbindung gebracht werden. Außerdem konnten die aus dem Ozonisator kommenden Gase ohne Passieren des Nebelgefäßes in die Luft bzw. einen beliebigen anderen Apparat geleitet werden.

---

1) E. Warburg u. G. Leithäuser, Ann. d. Phys. **20**. p. 743. 1906.

Nachdem das Nebelgefäß durch wiederholtes Durchleiten nicht ozonisierter reiner Luft durch den Apparat „kernfrei“ gemacht war, so daß Kondensationen unterhalb 15 cm Druckerniedrigung nicht mehr eintraten, wurde der Ozonisator in Tätigkeit gesetzt und ozonisierte Luft in den Ballon gesogen. Dichte Nebelwolken, die sich an der Einströmungsöffnung des Nebelgefäßes bildeten, zeigten den Einfluß des Ozonisierens. Sie erfüllten beim Einleiten größerer Mengen Ozons das Gefäß in solcher Stärke, daß das Gasglühlicht, mit welchem die Nebel durchstrahlt wurden, beträchtlich geschwächt wurde.

Ließ man nur wenig Ozon eintreten, so verteilte sich der Nebel alsbald im ganzen Gefäß und sah in kräftiger Beleuchtung (mit gesammeltem Bogenlicht) grau-weiß aus.

Daß infolge der bereits vorhandenen freiwilligen Nebelbildung schon die geringste Expansion eine Verstärkung des Nebels hervorrief, versteht sich von selbst.

Traf nun die Vermutung E. Barkows zu, daß sich dieser feine Nebel an Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen niederschlage, nicht aber an Ozon, so mußte mit zunehmender Reinheit bzw. Stickstofffreiheit des Sauerstoff-Ozongemisches die freiwillige Nebelbildung abnehmen und schließlich ganz unterbleiben. Die Natronlauge bot ein indirektes Mittel zur Reinigung von Stickstoffoxyden, und der „feine Dunst“ — die Barkowsche Annahme als richtig vorausgesetzt — ein Kriterium der erreichten Reinheit, welche sonst nur schwer festzustellen gewesen wäre, da sämtliche Reagenzien auf Stickoxyde gleichzeitig auch auf Ozon ansprechen.

Es wurde deshalb nunmehr das Waschrohr soweit als möglich mit verdünnter Natronlauge gefüllt und dann ozonisierte Luft in das vorher wieder kernfrei gemachte Nebelgefäß gesaugt. Sogleich zeigte sich der Einfluß der Lauge. Es trat zwar auch hier freiwillige Nebelbildung auf, aber in wesentlich geringerem Maße wie bei dem vorigen Versuch. Selbst beim Einleiten *großer* Mengen ozonisierter Luft zeigte sich nur eine schwache freiwillige Nebelbildung, wie sie bei Versuchen mit *nicht* durch Lauge geleiteter ozonisierter Luft schon auftritt, wenn nur *geringe* Mengen derselben in das Gefäß gesogen werden. — Eine dichte, auch bei Tageslicht oder Gaslicht sichtbare, freiwillige Nebelbildung trat nicht mehr auf.

Bei Expansionen genügte auch hier die geringste Druck-
ıiedrigung zu einer Verstärkung der Nebelbildung, wie bei
ırhandensein freiwilliger Kondensation zu erwarten war.

Da in der Vorlage mit Natronlauge nach Warburg alle
dem Ozonisator gebildeten nitrosen Gase absorbiert werden
ıßten (vgl. auch p. 738), so konnte bei diesen Versuchen —
rausgesetzt, daß aller dem Sauerstoff beigemischte Stickstoff
nitrose Verbindungen verwandelt wurde —, nur Ozon in
s Nebelgefäß gelangen. Es könnte daher doch scheinen,
ob das Ozon das die Nebelbildung begünstigende Agens
und nicht nitrose Gase. Das Nebelgefäß enthielt jedoch
fänglich noch gewöhnliche Luft, und es war deswegen die
öglichkeit denkbar, daß das Ozon nachträglich noch den in
m Ballon enthaltenen Stickstoff zu oxydieren und so zur
ldung neuer nitroser Gase beizutragen vermöge. Es mußte
her versucht werden, in dem Nebelgefäß ein völlig stickstoff-
ies Gas zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde — immer
ter der Voraussetzung, daß eventuell aller in der Luft ent-
ltene Stickstoff in dem Ozonisator und der Lauge entfernt
ırde — das Gefäß abwechselnd bis etwa 40 cm unter Atmo-
härendruck ausgepumpt und mit neuer „gereinigter", d. h.
rch die Lauge gegangener, ozonisierter Luft gefüllt.

Als sich auch nach etwa 250 maliger Wiederholung dieses
ırfahrens keine Änderung in der Nebelbildung zeigte, wurde
r Versuch abgebrochen.

Die in dem Nebelgefäß anfänglich vorhandene stickstoff-
ltige Luft war durch diese vielen Evakuationen sicher ent-
nt, trotzdem aber gestatten die Versuchsergebnisse keinen
heren Schluß, ob Ozon oder nitrose Gase die Nebelbildung
rvorriefen. Denn es war leicht möglich, daß in dem Ozoni-
tor keine vollkommene Oxydation des in der Luft enthaltenen
ickstoffs stattfand, und daß infolgedessen neben dem Ozon
mer auch Stickstoff in das Nebelgefäß gelangte. Dieser
ickstoff konnte dann vielleicht von dem Ozon in nitrose Ver-
ıdungen verwandelt werden und so die beobachtete Nebel-
dung hervorrufen. Es war daher erforderlich, die Versuche
t reinerem Sauerstoff fortzusetzen.

b) Versuche mit Sauerstoff.

1. Gewöhnlicher Bombensauerstoff.

Es wurde zuerst Sauerstoff der vereinigten Sauerstoffwerke in Berlin benutzt, welcher bis zu $9^1/_2$ Volumprozent Stickstoff enthält.[1])

Die Versuche wurden mit *einem* Ozonisator und *einer* Röhre mit Natronlauge begonnen, ganz wie bei den Luftversuchen. Versuche mit Sauerstoff ohne die Lauge erübrigten nach den Untersuchungen von E. Barkow.

Vor Beginn des Ozonisierens wurde erst so lange Sauerstoff durch den Apparat geschickt, bis die Luft wenigstens annähernd aus ihm verdrängt war. Dann erst wurde mit dem Ozonisieren begonnen und immer nur ozonisiertes Gas in das Nebelgefäß geleitet. Diese Versuche ergaben aber nur eine geringe Änderung der Erscheinung gegenüber dem unter gleichen Bedingungen angestellten Luftversuch. Der sich freiwillig bildende feine Nebel zeigte zwar eine kleine Abnahme, war aber noch immer sehr dicht und ohne weiteres zu sehen.

Es wurden daher noch zwei Ozonisatoren mit den zugehörigen Röhren mit Natronlauge vorgesetzt, um das Gas öfter dem Einfluß einer stillen Entladung auszusetzen und so eine stärkere Stickstoffoxydation zu erreichen. Dies hatte nur eine ganz geringe weitere Abnahme der freiwilligen Kondensation zur Folge. Zur Verstärkung der Wirkung wurden noch vier Ozonisatoren mit Waschröhren vorgesetzt. Einen merklichen Einfluß gegenüber den drei vorher benutzten ergaben diese sieben Ozonisatoren nicht mehr. Es wurde deshalb zu Versuchen mit reinerem Sauerstoff übergegangen. Als solcher erwies sich der elektrolytisch hergestellte „Medizinische Sauerstoff“ von F. Hellige & Co. in Freiburg i. Br.

2. Elektrolytischer Bombensauerstoff.

Da bereits die sieben Ozonisatoren aufgestellt waren, wurde dieser Sauerstoff immer durch alle sieben hindurchgeschickt, nicht auch wie der früher benutzte nur durch einen Teil derselben. Auch wurden die Ozonisatoren dieses Mal

1) Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **4.** Heft 2. p. 131. 1905.

von Anfang an in Tätigkeit gesetzt, um nicht die durch die früheren Versuche immerhin erzielte Reinheit wieder aufgeben zu müssen.

Bei diesem elektrolytischen Sauerstoff hatte etwa fünf Wochen lang wiederholtes Einfüllen, entsprechend ca. vierhundertmaliger Druckerniedrigung um ca. 40 cm den Erfolg, daß die freiwillige Nebelbildung allmählich abnahm und schließlich völlig ausblieb.

Was die erzwungene Kondensation betrifft, so bewirkte, solange die freiwillige Nebelbildung vorhanden war, natürlich schon die geringste Druckerniedrigung eine verstärkte Nebelbildung. Auch als der „feine Dunst" nicht mehr auftrat, zeigte sich letztere zunächst nicht merklich vermindert. Nach einer längeren Fortsetzung der Versuche konnten jedoch immerhin drei bis vier Evakuationen von etwa 10 cm hintereinander, d. h. nur unterbrochen durch die zur Einleitung neuen Ozons erforderliche Zeit, vorgenommen werden, ohne daß eine stärkere Nebelbildung erfolgte. Die sich zeigenden Tröpfchen waren nur mit gesammeltem Bogenlicht wahrnehmbar, während bei früheren Versuchen die erzwungenen Kondensationen stets so stark gewesen waren, daß sie schon bei Durchsicht gegen Gaslicht deutlich sichtbar waren.

Wurden weitere Expansionen vorgenommen, so trat wieder bei Gaslicht sichtbare Kondensation ein, doch konnte eine wesentliche Steigerung in der Stärke dieser Nebel mit zunehmender Zahl der Expansionen nicht festgestellt werden. Eine Erklärung dieser Erscheinung ist p. 737 ff. versucht.

Als eine weitere Fortsetzung keine neuen Ergebnisse mehr versprach, wurden die Versuche nach mehrmonatlicher Dauer abgebrochen.

c) Erörterung der Ergebnisse.[1]

Die Versuche ergaben also kurz zusammengefaßt folgendes:

Je reiner, d. h. stickstofffreier, der benutzte Sauerstoff von Anfang an war, und je mehr eine Herabsetzung der in ihm noch enthaltenen Stickstoffmengen durch Absorption der in den Ozonisatoren gebildeten nitrosen Gase gelang, desto mehr

1) Vgl. dazu Tab. II, folgende Seite.

nahm mit zunehmender Reinheit des Ozons die Dichte des spontan sich bildenden wie des bei Expansionen auftretenden Nebels ab.

Tabelle II.

Versuche mit Ozon.

Gas (ozonisiert)	Zahl der Ozonisatoren bzw. Röhren mit Lauge	Freiwillige Kondensation	Erzwungene Kondensation
Luft (mit nitros. Gasen)	1 (Röhre leer)	sehr stark	sehr stark
Luft (denitrosiert)	1	stark	stark
Gewöhnl. Bombensauerstoff (denitrosiert)	1	etwas schwächer	
	3	noch etwas schwächer	
	7	nicht merklich schwächer	
Elektrolyt. Bombensauerstoff (denitrosiert)	7	anfangs nicht noch schwächer	
	7	später *keine* freiwillige Kondensation	sehr gering

Daraus geht wohl mit Sicherheit hervor, daß der bei Benutzung unreinen Sauerstoffs auftretende Nebel sich wenigstens der Hauptsache nach an nitrosen Gasen niederschlägt. Denn es wäre anderen Falles nicht einzusehen, warum er unter sonst völlig gleichen Versuchsbedingungen gerade dem Stickstoffgehalt des Sauerstoffs entsprechend zu- oder abnehmen sollte. Dies war aber ja tatsächlich der Fall, indem mit jedem Übergang zu besserem Sauerstoff (Luft–Bombensauerstoff–elektrolytischer Sauerstoff) eine Abnahme der freiwilligen wie auch infolgedessen der nachfolgenden erzwungenen Nebelbildung verbunden war. Einen weiteren Beweis für diese Ansicht vgl. p. 738 ff.

Es soll aber damit keineswegs gesagt sein, daß *nur* nitrose Gase es sind, durch deren Bildung die Kondensation hervorgerufen wird, und daß nicht auch andere Verbindungen in dem Gefäß entstehen, welche sich an der Nebelbildung direkt oder

indirekt beteiligen, wie z. B. das von C. T. R. Wilson vermutete Wasserstoffsuperoxyd. R. v. Helmholtz u. F. Richarz [1]), sowie neuerdings E. Barkow [2]) haben zwar bei ihren Versuchen eine kondensierende Wirkung fertigen Wasserstoffsuperoxydes nicht feststellen können, doch wäre es immerhin möglich, daß bei der Bildung dieses Gases auftretende instabile Zwischenprodukte, etwa Atomgruppen H–O– oder H–O–O (vgl. dazu: R. v. Helmholtz und F. Richarz, l. c. p. 191, sowie K. Schaum, Sitzungsber. d. Ges. z. Beförd. d. ges. Naturw., Marburg 1907. Nr. 7; sowie auch O. Mumm, Zeitschr. f. phys. Chem. **59**. p. 459. 1907), eine solche auszuüben vermöchten.

Jedenfalls dürfte die Annahme berechtigt sein, daß völlig reines Ozon an sich in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre reinen Sauerstoffs in keiner Weise die Kondensation begünstigt. Diese Annahme, für die ein direkter Beweis leider nicht erbracht werden konnte, stützt sich auf die mit elektrolytischem Sauerstoff erhaltenen, eben erwähnten Ergebnisse, auf welche hier nochmals hingewiesen sei, nämlich:

1. das schließliche Ausbleiben der freiwilligen Nebelbildung, und

2. die bedeutende Herabsetzung der bei Evakuationen sich bildenden Nebel, indem nach etwa zwei Monate langer „Reinigung" drei bis vier Expansionen im elektrolytischen ozonisierten Sauerstoff hintereinander vorgenommen werden konnten, ohne daß eine bei Gaslicht wahrnehmbare Kondensation eintrat.

Die allmähliche Wiederzunahme der Nebelbildung bei aufeinander folgenden Expansionen ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß mit jedem neuen Einleiten von Ozon auch neue, wenn auch ungemein wenige, von der Lauge nicht absorbierte Kondensationskerne in das Gefäß gelangten, die nicht Zeit hatten, sich zu setzen, oder daß sich immer neue Kerne in ihm bildeten (vgl. p. 740), die bei der nächsten Entspannung nicht alle ergriffen wurden, so daß eine stete Anreicherung von Kernen in dem Gefäße stattfand. Diese mußten dann naturgemäß eine Steigerung der Evakuationsnebel bewirken. Zur sichtbaren freiwilligen Nebelbildung haben diese Kerne

---

1) R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. **40**. p. 161. 1890.

2) E. Barkow, Diss. Marburg 1906. p. 52.

aber nicht mehr ausgereicht, nachdem der „feine Dunst“ einmal verschwunden war.

Eine der Vollständigkeit wegen angestellte Untersuchung über den Einfluß eines statischen Feldes auf den „feinen Dunst“ ergab keinerlei Einwirkungen; er enthält also keine geladenen Tröpfchen.

II. Untersuchungen über die nachträgliche Wirkung fertigen Ozons.

In dem vorhergehenden Abschnitt ist die Behauptung aufgestellt und bereits als sehr wahrscheinlich erwiesen, daß der bei diesen Versuchen auftretende Nebel sich vor allem an nitrosen Gasen niedergeschlagen habe. Nun war aber die das Nebelgefäß mit dem letzten Ozonisator verbindende Röhre mit verdünnter Natronlauge gefüllt, mußte also alle in diesem Ozonisator gebildeten nitrosen Gase absorbieren, so daß nur Sauerstoff, Ozon und der auf dem Wege von der Bombe bis zum Gefäß vielleicht nicht entfernte Stickstoff in dieses eintraten. Es erscheint also schwierig, den letzten Rest sofortiger und die allmählich wieder auftretende nachträgliche Wirkung in derselben Weise zu erklären.

Soll sich der Nebel trotzdem auch in diesem Falle der Hauptsache nach an nitrosen Gasen niedergeschlagen haben, so können diese nicht fertig aus den Ozonisatoren in das Gefäß gekommen sein, sondern müssen sich erst in diesem oder auf dem kurzen Wege zwischen der letzten Waschröhre und dem Ballon gebildet haben. Nun ist aber, wie bereits erwähnt, nicht sicher festgestellt, ob fertiges Ozon den Stickstoff der Luft anzugreifen vermag (vgl. p. 729). Man könnte einwenden, es möchten die in dem letzten Ozonisator gebildeten nitrosen Gase nicht alle in der Lauge absorbiert worden sein. Selbst diese Möglichkeit zugegeben, war doch der bei den Versuchen mit Luft oder gewöhnlichem Bombensauerstoff, auch bei denjenigen mit elektrolytischem Sauerstoff in den ersten Wochen auftretende „feine Dunst“ viel zu dicht, als daß nicht sehr große Mengen nitroser Gase die Lauge hätten ungehindert passieren müssen. Dies war aber nach den Dimensionen der Vorlage und bei der außerordentlichen Langsamkeit des Durchleitens ausgeschlossen. Zur Vorsicht wurde das Gas auch noch direkt auf Stickoxyde untersucht, indem es nach Passieren

der letzten Waschröhre mittels der Abzweigung durch eine Flasche mit Ferrosulfat geleitet wurde. Selbst nach sechsstündigem Durchleiten zeigte sich nicht die geringste für Stickoxyde charakteristische dunkelbraune Färbung.[1]

Es ist daher wohl nur die Erklärung möglich, daß das Ozon den beim Durchleiten durch den Apparat nicht entfernten Stickstoff nachträglich anzugreifen vermag.

Dies scheint auch folgender Versuch zu bestätigen. Es wurde oben erwähnt, daß die freiwillige Nebelbildung schließlich unterblieb (p. 735). Daraus wurde auf eine Abnahme des Stickstoffgehaltes des in dem Gefäß befindlichen Gases geschlossen. Vermochte nun das Ozon den Stickstoff tatsächlich anzugreifen, so mußte auch der „feine Dunst" wieder auftreten, sobald Stickstoff in das Gefäß eingelassen wurde. Es wurde deshalb das Nebelgefäß ungefähr zur Hälfte mit ozonisiertem Sauerstoff gefüllt, der den üblichen Weg durch die Ozonisatoren zurückgelegt hatte. Darauf wurde das Induktorium abgestellt, um kein den Versuch vielleicht beeinflussendes Wechselfeld in der Nähe zu haben, und alsdann auf dem Seitenwege der freien Atmosphäre entnommene Luft eingeleitet. Zur Reinigung von Staub mußte die Luft erst ein Glaswollefilter durchstreichen und zur Entfernung vielleicht in ihr enthaltener hygroskopischer Substanzen eine Flasche mit verdünnter wässeriger Ferrosulfatlösung. Wurde das Gasgemisch einige Zeit sich selbst überlassen, so bildete sich tatsächlich ein ziemlich starker „feiner Dunst" aus. Die zu seiner Bildung erforderliche Zeit schwankte aus nicht ersichtlichen Gründen zwischen wenigen Minuten und mehreren Stunden. Belichtung *allein* (vgl. p. 729) war hierfür jedenfalls nicht ausschlaggebend, obwohl sie nach den Versuchen von Barkow dabei eine wichtige Rolle spielt.

Dasselbe Resultat ergaben Versuche mit Zutritt von Stickstoff, der in der allgemein üblichen Weise aus Kaliumbichromat, Ammoniumnitrat und Natriumnitrit hergestellt und zur Befreiung von Stickoxyden durch Ferrosulfat geleitet war.[2]

1) Vgl. z. B. Erdmann, Lehrb. d. anorg. Chem. p. 619. 1898.

2) Da es *hier* nicht darauf ankam, gleichzeitig vorhandenes Ozon passieren zu lassen, konnte das alte, bequemere Verfahren der Denitrosierung mit Ferrosulfat benutzt werden.

Das Wasser des zum Auffangen des Stickstoffs dienenden Gasometers war vorher ausgekocht und ausgepumpt, um die darin absorbierten Gase zu entfernen. Die Nebelbildung war in diesem Falle etwas stärker als bei den Versuchen mit Zutritt von Luft. Dies ist wohl auf den reichlicheren Zutritt von Stickstoff zurückzuführen. Daß nicht das Eintreten nitroser Gase in das Gefäß die Ursache der verstärkten Nebelbildung sein konnte, bewies die vollkommen unveränderte Farbe der zwei zwischen Gasometer und Nebelgefäß bei Einleiten des Stickstoffs eingeschalteten Flaschen mit Ferrosulfatlösung. Auf alle Fälle aber ist dieser Einwand bei den mit Luft angestellten Versuchen nicht zulässig.

Aus den Versuchen scheint somit hervorzugehen, daß Ozon den Stickstoff in Gegenwart von Wasser anzugreifen vermag[1]) und daß auch hier nitrose Gase es sind, welche die freiwillige Kondensation, den „feinen Dunst", sowie auch die nachfolgenden erzwungenen Kondensationen bei geringer Übersättigung unterhalb der Ionengrenze hervorrufen.

III. Versuche über den Einfluß des Wechselfeldes auf die Kondensation.[2])

a) Wechselfeldelektroden außerhalb des Gefäßes.

Im Anschluß an diese Untersuchungen wurden noch Versuche über die Einwirkung eines Wechselfeldes auf die Kondensation des Wasserdampfes in Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff angestellt.

Benutzt wurde zuerst die schon von E. Barkow verwandte Anordnung.[3]) Das Nebelgefäß wurde zwischen zwei Metallplatten gebracht, die an Holzklötzen befestigt und gut isoliert aufgestellt waren. Der Plattenabstand betrug 17 cm, die Schlagweite des Induktors gegen 12 cm; als Unterbrecher diente ein Wehneltunterbrecher.

---

1) Vgl. hierzu weiter unten, p. 749, die Bemerkung unter 3) und F. Richarz, Marb. Sitzungsber. p. 81. 1908.

2) Vgl. dazu Tab. III.

3) E. Barkow, Diss. Marburg 1906. p. 19; Ann. d. Phys. **23**. p. 321. 1907.

Tabelle III.

Versuche mit Wechselfeld.

Nr.	Gas	Elektroden außerhalb des Apparates				Elektroden im Apparat	
		Wechselfeld I Kurze Dauer	(Funken nicht ausgeschl.) Lange Dauer	Wechselfeld II Kurze Dauer	(Paraffinplatten) Lange Dauer	Wechselfeld III Kurze Dauer	Lange Dauer
1	Luft	Nur erzwungene Kondensation	Auftreten spontaner Nebelbildung vom Charakter des feinen Dunstes	Ohne Einfluß	Nach mehrstünd. Elektrisieren erzwungene Kondensation von wenigen Tropfen	Nur erzwungene Kondensation gering	kräftig
2	Elektrolytischer gereinigter Sauerstoff	Nur erzwungene Kondensation	Spontane Nebelbildung, aber von and. Charakter u. erst nach läng. Elektrisieren als bei Luft	Ohne Einfluß	Mehrstündiges Elektrisieren ohne merklichen Einfluß	Nicht untersucht	
3	Stickstoff	Nur erzwungene Kondensation	Spontane Nebelbildung von ähnlichem Charakter wie bei Sauerstoff	Ohne Einfluß	Mehrstündiges Elektrisieren ohne merklichen Einfluß	Nur erzwungene Kondensation gering, schwächer als bei Luft	stärker, aber schwächer als bei Luft
4	Wasserstoff	Nicht untersucht worden				Nur erzwungene Kondensation, nur sehr wenige Tropfen; häufig überhaupt keine Kondensation	

Nach Ingangsetzen des Induktoriums gingen zwischen den Platten und den ihnen zunächstliegenden Teilen des Nebelgefäßes zahlreiche Lichtbüschel über. Im Innern des Gefäßes konnte ich anfänglich keinerlei Lichterscheinung bemerken. Genauere Beobachtung ergab jedoch, daß auch im Innern des Glasballons kleine Funken von der Glaswand zum Wasser übersprangen, welche sich von den außerhalb des Gefäßes zwischen den Platten und dem Glase übergehenden durch ihre vom Natriumgehalt des Glases herrührende gelbliche Färbung unterschieden.

Mit dieser Anordnung, welche jedoch nach dem Gesagten vor allem den Einfluß der Funken zeigen mußte, wurden Versuche mit Luft, gew. Bombensauerstoff, „gereinigtem", d. h. denitrosiertem elektrolytischen Bombensauerstoff und Stickstoff angestellt.

Bei den Versuchen mit denitrosiertem elektrolytischen Bombensauerstoff wurde das Sauerstoff–Ozongemisch immer erst etwa 24 Stunden sich selbst überlassen, so daß ohne Wechselfeld bei Entspannungen unter 15 cm eine Kondensation nicht eintrat.

Der Stickstoff war aus Kaliumnitrit und Ammoniumchlorid hergestellt.[1]) Das Wasser der drei zu seiner Aufbewahrung dienenden Gasometer war vorher ausgekocht und ausgepumpt. Zur Absorption vielleicht dennoch in das Gas gelangten Sauerstoffs und zum Zwecke nochmaliger Reinigung mußte dasselbe vor dem Eintreten in das Nebelgefäß erst ein System von fünf Waschröhren passieren, von welchen zwei Pyrogallol, je eine verdünnte Schwefelsäure, Kalilauge und Ferrosulfat enthielten.

Bei sämtlichen Gasen trat selbst bei nur momentaner Dauer des Feldes und gleichzeitiger oder sogleich folgender Expansion eine Kondensation schon bei 1—2 cm Druckerniedrigung ein, also weit unter der Ionengrenze. Die Bildung des hierbei auftretenden, naturgemäß nur sehr geringen Nebels erfolgte stets in der Nähe derjenigen Stelle der Gefäßwand, an der auch die kleinen Funken zu bemerken waren.

---

1) Vgl. M. W. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen. p. 47. Deutsch von Estreicher. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1905.

Bei einer Betätigung des Feldes von 10 Sek. bis höchstens 5 Min. bildete sich in Luft und gewöhnlichem Bombensauerstoff regelmäßig der äußerst beständige „feine Dunst“.

In dem denitrosierten elektrolytischen Bombensauerstoff und ebenso in dem Stickstoff erfolgte bei längerem Elektrisieren ebenfalls freiwillige Nebelbildung. Dieselbe trat aber nicht nur später ein, etwa erst nach 8—10 Min., sondern trug auch anderen Charakter. Die Tröpfchen waren an Zahl viel geringer, aber wesentlich größer. Infolgedessen war dieser Nebel auch nicht sehr beständig; nach höchstens 2 Stunden war jede Spur desselben verschwunden. „Feiner Dunst“ war in diesen beiden Gasen nicht mehr zu erhalten. Der Grund hierfür dürfte in der relativen Stickstofffreiheit des Sauerstoffs bzw. in der Sauerstofffreiheit des Stickstoffs zu suchen sein.

Infolge des Auftretens von Funkenentladung wurden eingehendere Versuche mit dieser Anordnung nicht angestellt. Es wurden vielmehr die Polplatten durch andere ersetzt, welche in Paraffin eingebettet waren. Dadurch war es möglich, die Funkenstrecke am Induktor auf 25 cm zu erhöhen, ohne daß an den Platten irgendwelches Leuchten oder gar Überspringen von Funken zu bemerken gewesen wäre.

Bei dieser Anordnung zeigte sich bei nur kurzer Elektrisierung überhaupt keine Kernbildung mehr. Erst bei stundenlanger Betätigung des Feldes bildeten sich bei Entspannungen unterhalb 15 cm in Luft einige Tröpfchen. Bei dem denitrosierten elektrolytischen Bombensauerstoff und dem Stickstoff war eine Wirkung kaum mehr festzustellen.

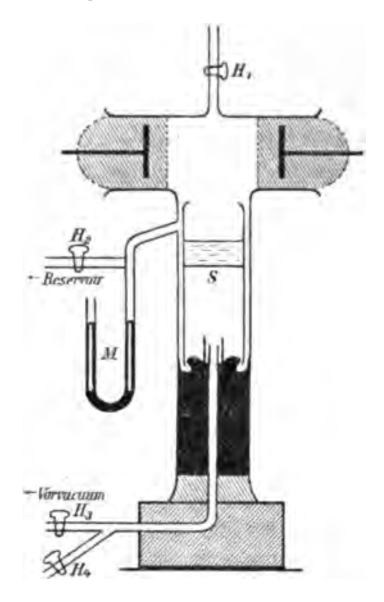
Aus diesem Ergebnis folgt unmittelbar, daß die eine Kondensation begünstigende Wirkung der ersten Anordnung in der Tat vor allem eine Folge der Funken war. Da diese in einem Sauerstoff-Stickstoffgemisch — und auch der Stickstoff wird sicherlich nicht *völlig* frei von Sauerstoff gewesen sein — nitrose Verbindungen hervorrufen (nutzbare Verwendung bei der Bindung des Luftstickstoffs!), war das hierbei gefundene Resultat vorauszusehen. Ebenso ist es begreiflich, daß die Nebelbildung in Luft und gewöhnlichem Bombensauerstoff eine stärkere war als in dem denitrosierten elektrolytischen Sauerstoff oder dem Stickstoff.

Andererseits lag aber die Vermutung nahe, daß die stets

mit einer feinen Wasserhaut überzogene und so leitend gewordene Glaswand eine Schirmwirkung ausübe und deshalb bei dieser zweiten, reineren Art des Wechselfeldes nur eine sehr geringe Kraftwirkung in das Innere des Gefäßes gelange. Es mußte daher versucht werden, die Polplatten in das Innere des Nebelgefäßes zu bringen. Zu diesem Zwecke wurde zur Expansion nach dem Vorbilde C. T. R. Wilsons[1]) folgende Anordnung getroffen.

b) Wechselfeldelektroden im Innern des Gefäßes.

Der Apparat (vgl. Figur) bestand aus einem großen T-Rohr. Das Querrohr diente zur Einführung der Polplatten. In dem Längsrohr befand sich über Quecksilber ein kleineres, oben verschlossenes Rohr (S), durch dessen Senken, d. h. tieferes Eintauchen in das Quecksilber, das Volumen des über ihm befindlichen Gases vergrößert, also eine Expansion hervorgerufen werden konnte. Zurückgehen des „Schwimmers" in seine erste Stellung beschränkte das Gas wieder auf sein anfängliches Volumen. Es war dann der ursprüngliche Zustand wieder erreicht, ohne daß erst neues Gas in das Gefäß eingeleitet werden mußte, und damit die Möglichkeit gegeben, mit demselben Gasquantum beliebig viele Versuche zu machen, was bei der früheren Anordnung ausgeschlossen war.



Die Länge des Querrohres betrug 18 cm, die des Längsrohres 45 cm, der Querschnitt beider 6 cm. Der Durchmesser

1) C. T. R. Wilson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **9.** p. 333. 1897; J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen p. 124ff. Deutsch von E. Marx B. G. Teubner, Leipzig 1906.

des Schwimmers maß 5,3 cm, seine Länge 25 cm. Etwa 5 cm von seinem oberen Rand entfernt war ein Glasboden eingesetzt. Das so gewonnene Näpfchen wurde zur Hälfte mit Wasser gefüllt, welches dazu diente, die in dem Apparat befindliche Atmosphäre immer mit Wasserdampf zu sättigen. Um ein Überspritzen von Wasser beim Fallen des Schwimmers zu erschweren, war der obere Rand etwas eingebogen. Den unteren Verschluß des Längsrohres bildete ein in Kolophonium ausgekochter und mit derselben Masse eingekitteter Korkstopfen. Eine Durchbohrung desselben gestattete, ein 1 cm weites Glasrohr durch das Quecksilber hindurch in das Innere des Schwimmers einzuführen. Außerhalb des Apparates teilte sich dieses Rohr in zwei durch die Hähne H_3 und H_4 verschließbare Abzweigungen, von denen die eine zu einem Vorvakuum führte, während die andere frei endigte. Dadurch war es möglich (Schließen von H_4, Öffnen von H_3), den unteren Teil des Schwimmers zu evakuieren, wodurch er infolge des über ihm lastenden größeren Gasdruckes in das Quecksilber einsinken und so eine Expansion in dem über ihm und über dem Quecksilber befindlichen Raum hervorbringen mußte. Wurde das Innere des Schwimmers darauf in Verbindung mit der Zimmerluft gebracht (Schließen von H_3, Öffnen von H_4), so hob ihn diese wieder in seine frühere Stellung. Eindringen von Luft in den Versuchsraum war ausgeschlosssn, da der Schwimmer stets etwas in das Quecksilber tauchte. Um bei eventuellem Aufstoßen des Schwimmers auf das zu den Hähnen H_3 und H_4 führende Rohr den Stoß zu dämpfen, war über dessen oberes Ende ein Stückchen Gummischlauch gezogen.

Die Einkittung der Polplatten in dem Querrohr und der vollkommen gasdichte Abschluß gegen die Umgebung geschah mit Kolophonium, dem, nach einem Vorschlage von Hrn. Ernst Hochheim, etwas Paraffin zugesetzt war, um ihm seine Sprödigkeit zu nehmen. Die kupfernen Polplatten (Durchmesser 3 cm) waren mit den Zuleitungsdrähten möglichst zentrisch eingesetzt. Ihr gegenseitiger Abstand betrug 13 cm. Um ein Überspringen von Funken zwischen den Platten zu verhindern, wurden sie auch nach innen zu mit einer etwa 2,5 cm dicken Kolophoniumschicht bedeckt. Indem es so eingerichtet wurde, daß die Oberfläche dieser Schicht nahezu die Fortsetzung des Längs-

rohres bildete, waren schädliche Ecken nach Möglichkeit vermieden.

Der im Apparat herrschende Druck konnte an dem Quecksilbermanometer M abgelesen werden. Ein durch den Hahn H_2 verschließbares, hier abzweigendes Rohr stand mit einem auch zuvor bereits benützten Vakuumreservoir von fünf Flaschen in Verbindung und gestattete das Absaugen des im Apparat befindlichen Gases. Die Zuführung neuen Gases erfolgte durch die mittels des Hahnes H_1 verschließbare Röhre.

Die Entfernung des alten Gases und Füllung des Apparates mit neuem wurde folgendermaßen bewerkstelligt. Zunächst wurde (unter Verschluß der Hähne H_1, H_2, H_4) der Schwimmer möglichst weit herabgezogen, dann auch H_3 geschlossen und der Schwimmer dadurch in dieser Lage festgehalten. Durch Öffnen von H_2 wurde der Apparat alsdann mit dem Vakuumreservoir verbunden und so bis auf den dort vorhandenen, an einem Quecksilbermanometer ablesbaren Druck ausgepumpt. War dies geschehen, so wurde H_2 geschlossen und durch H_1 neues Gas eingeleitet, bis in dem Gefäße wieder Atmosphärendruck herrschte. Dann wurde H_1 geschlossen, durch H_2 wieder abgesaugt usw. War genügend oft neues Gas eingeleitet, so wurde nach dem letzten Absaugen durch H_2 nur soviel neues Gas durch H_1 eingelassen, daß der nun wieder durch vorsichtiges Öffnen von H_4 loszulassende Schwimmer seine gewöhnliche Stellung einnahm.

Die mit diesem Apparat angestellten Versuche erstreckten sich auf Luft, Stickstoff und Wasserstoff. Die Herstellung und Reinigung des Stickstoffs geschah wie bei den früheren Versuchen. Der Wasserstoff wurde im Kippschen Apparat aus gutem Zink (Zink I granuliert von der Firma Kahlbaum) und reiner Schwefelsäure entwickelt und zur Befreiung von Kohlenwasserstoffen durch Kaliumpermanganat geleitet.

Die Funkenstrecke am Induktor wurde auf 16 cm eingestellt. An den Polplatten im Innern des Gefäßes war keine Lichterscheinung wahrnehmbar. Trotzdem ergab in Luft und Stickstoff bereits momentanes Elektrisieren bei gleichzeitiger oder unmittelbar darauf folgender Expansion unterhalb der Ionengrenze von 15 cm wieder eine, wenn auch geringe, Nebelbildung. Dies war einerseits ein Beweis für die Richtigkeit

der p. 744 geäußerten Vermutung, es möchte von dem außerhalb des Glasgefäßes erregten Wechselfeld überhaupt nur ein kleiner Teil der Wirkung in das Innere des Ballons eindringen. Andererseits zeigt der Versuch, daß auch ein reines Wechselfeld, bei dem jedes Überspringen von Funken ausgeschlossen ist, imstande ist, die eine Kondensation begünstigenden Verbindungen zu erzeugen.

Die zur Erreichung einer Kondensation erforderliche Entspannung betrug bei nur momentanem Elektrisieren 2—5 cm, bei längerer Tätigkeit des Feldes sank sie bis unter 1 cm. Auch bei dieser Versuchsanordnung löste sich der Nebel bei kurzer Elektrisierung und gleichzeitiger Entspannung in wirbelnden Streifen von den Wänden ab, und zwar meist von der Kolophoniumschicht. Erst nach längerer Elektrisierung erfolgte im ganzen Gefäß gleichmäßige Nebelbildung.

Im Wasserstoff erfolgte bei momentaner Elektrisierung und gleichzeitiger Expansion unterhalb der hier bei 21 cm liegenden Ionengrenze zunächst keine Nebelbildung mehr. Erst nach mehrmaliger Wiederholung des Versuches trat, wahrscheinlich infolge langsamer Ansammlung und allmählichen Wachstums von Kernen, eine solche bei 15—17 cm Druckerniedrigung ein. Auch längeres Elektrisieren bot jedoch keine Gewähr für Eintreten einer erzwungenen Kondensation unterhalb der Ionengrenze. War die Nebelbildung jedoch einmal eingetreten, so erfolgte sie in der Regel auch bei weiteren kurz darauf folgenden Versuchen. Dabei sank die erforderliche Druckerniedrigung allmählich auf 10 cm. Eine Verstärkung des immer nur in wenigen Tröpfchen bestehenden Nebels konnte dabei nicht beobachtet werden. Ebenso fand keine Ausbreitung desselben über das ganze Gefäß statt, wie es bei Luft und Stickstoff der Fall gewesen war. Fast immer löste sich der Nebel in feinen Streifen von dem Kolophonium oder der oberen Glaswand ab.

Freiwillige Nebelbildung konnte in keinem der drei Gase erhalten werden, selbst nicht nach fünf Stunden langem Elektrisieren.

c) **Erörterung der Ergebnisse.**

Auch bei diesen Versuchen zeigte sich, wie bei den Ozonversuchen, ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Stärke

der Nebelbildung und dem Gehalt des zu untersuchenden Gases gleichzeitig an Sauerstoff und Stickstoff. Bei Luft und Stickstoff waren zwar die bei nur momentaner Elektrisierung auftretenden Nebelmengen annähernd gleich stark, bei den nach längerem Elektrisieren eintretenden Kondensationen war dagegen ein Unterschied leicht festzustellen. Bei Wasserstoff trat, wie bereits erwähnt, eine solche starke Nebelbildung überhaupt nicht mehr auf und der bei momentaner Elektrisierung entstehende Nebel war bedeutend schwächer als in den erstgenannten Gasen. Da in Luft und Stickstoff wenigstens ein Hauptbestandteil nitroser Verbindungen, der Stickstoff, immer im Überschuß vorhanden war, war dort auch die Möglichkeit ihrer Bildung eine viel größere als in Wasserstoff, dem sowohl Sauerstoff wie Stickstoff nur als Verunreinigungen beigemischt sein konnten. Jedenfalls genügt die Annahme, daß nitrose Gase die Ursache der Nebelbildung sind, auch hier zur Erklärung sämtlicher Ergebnisse.

Dem Umstande, daß auch in Wasserstoff eine, allerdings sehr geringe, Kondensation unterhalb der Ionengrenze eintrat, wird man eher gerecht, wenn man bedenkt, daß es C. T. R. Wilson[1]) trotz aller Vorsichtsmaßregeln — er verwandte z. B. mittels Palladium absorbierten elektrolytischen Wasserstoff — nicht gelang, eine solche Reinheit des Gases zu erzielen, daß bei eben sichtbarer Glimmentladung die Bildung von Nebeltröpfchen bei Entspannungen von 15 cm unterblieb. Die oben angegebenen Resultate waren erhalten, nachdem etwa 70 mal Wasserstoff aus dem Entwicklungsapparat in das samt den Verbindungsröhren immer bis auf etwa 10 cm ausgepumpte Nebelgefäß geleitet war.

Ein Nachweis einer vom Wechselfeld hervorgerufenen verstärkten Ionisation durch Zunahme der bei Entspannungen oberhalb der Ionengrenze auftretenden Kondensation konnte nicht erbracht werden. Zwar zeigte sich ein Unterschied in der Nebelbildung, je nachdem solche Expansionen in nichtelektrisierten oder zuvor elektrisierten Gasen vorgenommen wurden; doch war es infolge der bei Elektrisierung stets auch erfolgenden Bildung nitroser Verbindungen nicht zu entscheiden,

1) C. T. R. Wilson, Phil. Trans. London (A). **192.** p. 403. 1899.

welchen Anteil diese an der Verstärkung der Kondensation hatten und welchen die Ionen.

IV. Zusammenfassung und Schluß.

In den Tab. II und III sind die Resultate der Untersuchungen zusammengestellt und an ihrer Hand lassen sich die Ergebnisse der Arbeit so zusammenfassen:

1. Reines Ozon an sich begünstigt eine Kondensation von Wasserdampf nicht.

2. Wenn man Sauerstoff ozonisiert, Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff dem Wechselfeld bzw. dem elektrischen Funken aussetzt, so zeigt sich eine verstärkte Kondensation. Dieselbe ist auf die Bildung nitroser Gase infolge nicht völliger Reinheit der untersuchten Gase zurückzuführen.

Hr. Prof. K. Schaum machte bei Durchsicht meiner Arbeit darauf aufmerksam, daß es durch Bestimmung der Absorptionsspektren vielleicht möglich wäre, die Natur der die Kondensation bedingenden Stickoxyde zu erkennen.

Inzwischen sind von Warburg und Leithäuser[1]) Untersuchungen über die Absorptionsspektra der bei der stillen Entladung in Stickstoff-Sauerstoffgemischen gebildeten nitrosen Gase veröffentlicht worden, und es sind auch von Leithäuser und Pohl[2]) als Ursache für die indirekte kondensierende Wirkung des Ozons nitrose Gase nachgewiesen und insbesondere für das Auftreten des „feinen Dunstes" ein Stickstoffsäureanhydrid Y, Hautefeuille und Chappuis' Stickstoffperoxyd, als sehr wahrscheinlich hingestellt worden.

3. Fertiges Ozon scheint imstande zu sein, bei Anwesenheit von Feuchtigkeit den Stickstoff zu oxydieren und auch wohl präexistierende Spuren nitroser Gase und reinen Stickstoffs zu vermehrten Oxydmengen hinauf zu oxydieren.[3])

1) E. Warburg u. G. Leithäuser, Sitzungber. Berl. Ak. 1908. p. 148—153.

2) G. Leithäuser u. R. Pohl, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Ges. 10. p. 253. 6. März 1908.

3) Vgl. hierzu die Bemerkungen von F. Richarz, Marburger Sitzungsber. p. 81. 1908.

Diese Ergebnisse sind auch für die Beurteilung atmosphärischer Erscheinungen von Bedeutung. Sie geben z. B. eine Erklärungsmöglichkeit für eine von J. Kiessling[1]) am Vierwaldstättersee während eines Gewitters gemachte Beobachtung, welche er folgendermaßen beschreibt:

„Unmittelbar nachdem aus einer auf dem Uri-Rostock lagernden, nach unten hin scharf begrenzten Gewitterwolke ein sehr hell leuchtender Blitz fast senkrecht zum Seeniveau sich entladen hatte, konnte ein genau der Blitzbahn entsprechender, schmaler grauer Regenstreifen beobachtet werden, der 8—10 Sekunden lang sich sehr deutlich von den dunkelviolett erscheinenden Felswänden abhob."

Diese von E. Barkow[2]) experimentell nachgeahmte Erscheinung wird nach obigem wohl darauf zurückzuführen sein, daß die vom Blitz direkt gebildeten nitrosen Gase sowie auch diejenigen, welche infolge Oxydation des Luftstickstoffs durch das bei der elektrischen Entladung gebildete Ozon entstanden sein könnten, eine wesentliche Erleichterung für neue Kondensation von Wasserdampf boten.

Aber nicht nur bei Gewittern, sondern auch unter normalen Verhältnissen wird das in der Atmosphäre stets vorhandene Ozon, vor allem wahrscheinlich in statu nascendi, einen Teil des Luftstickstoffs oxydieren und so eine Kondensation von Wasserdampf auch in nicht übersättigter Luft ermöglichen. Es kommen daher für die Kondensationen in der Atmosphäre nicht nur Staubteilchen und Ionen in Betracht, sondern auch nitrose Gase.

Hrn. Prof. Richarz, meinem hochverehrten Lehrer, spreche ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und das stetige fördernde Interesse meinen herzlichsten Dank aus.

1) J. Kiessling, Sitzungsber. der Gesellsch. zur Beförd. der ges. Naturw. Marburg 1904. Nr. 7.

2) E. Barkow, Inaug.-Diss. Marburg 1906. p. 30.

(Eingegangen 2. Juni 1908.)

4. *Über elektromagnetische Unstetigkeitsflächen und deren Fortpflanzung;* *von Ludwig Silberstein.*

In der vorliegenden Abhandlung sollen die von E. B. Christoffel[1]), H. Hugoniot[2]) und, in allgemeinster Form, von J. Hadamard[3]) aufgestellten *identischen Bedingungen* und *kinematischen Kompatibilitätsbedingungen* auf Unstetigkeitsflächen des elektromagnetischen Feldes angewandt werden. Die ersteren müssen erfüllt sein, wenn die Unstetigkeiten, in einem gegebenen Augenblick, überhaupt auf einer Fläche liegen sollen, die letzteren, wenn eine solche Fläche sich mit der Zeit nicht spalten oder gar die Unstetigkeit sich nicht auflösen soll. Berücksichtigt man, wie es die genannten Autoren im Gebiet der Dynamik deformierbarer Körper und namentlich der Hydrodynamik getan haben, die Differentialgleichungen der Bewegung, so erhält man außer den obigen noch die sogenannten *dynamischen Kompatibilitätsbedingungen*, wobei sich auch der Wert der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Unstetigkeiten ergibt, die in dem analytischen Ausdruck der kinematischen Bedingungen vorkommt, ohne daß man es zu diesem Behufe nötig hätte, die Differentialgleichungen zu integrieren. In dieser Weise gelang es namentlich Hugoniot[4]) für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Beschleunigungswelle in einem Gase die bekannte Laplacesche Formel $\mathfrak{v} = \sqrt{dp/d\varrho}$ zu er-

1) E. B. Christoffel, Ann. di mat. 8. 1877.

2) H. Hugoniot, Compt. rend. 101. Paris 1885.

3) J. Hadamard, Leçons sur la propagation des ondes et les équations de l'hydrodynamique. Paris 1903. — Im wesentlichen findet man den Begriff der Kompatibilität schon bei Riemann: Über die Fortpflanzung ebener Luftwellen von endlicher Schwingungsweite, 1860. Vgl. auch: P. Appel, Mécanique rationelle. 3. Kap. 33. Paris 1903. — G. Zemplén, Unstetige Bewegungen in Flüssigkeiten. Enzykl. d. math. Wiss. IV 2. Heft 3.

4) H. Hugoniot, l. c.

halten, was Appell[1]), mit Recht, als ein „sehr bemerkenswertes“ Resultat der auf den in Rede stehenden Bedingungen gegründeten Methode betrachtet. Der Wunsch, das Hugoniotsche Theorem, *mutatis mutandis*, auf dem Gebiete des Elektromagnetismus nachzuahmen, war es eben, was mich zu der vorliegenden Untersuchung veranlaßte. Ob das Thema derselben nicht schon von anderen Autoren vor mir behandelt wurde, konnte ich mit Sicherheit nicht feststellen; von einer ansehnlichen Anzahl einschlägiger Abhandlungen und Bücher, die ich zu diesem Behufe durchgesucht habe, konnte ich nur bei Zemplén eine streifende Bemerkung über die Möglichkeit einer solchen Untersuchung finden.[2])

Was die Nomenklatur anbelangt, so werde ich die obigen Namen für die beiden ersteren Bedingungsarten unverändert beibehalten, diejenigen der dritten Art aber nicht einfach „dynamische“, sondern, mit Hervorhebung des Erscheinungsgebietes, um welches es sich handelt, *elektrodynamische Kompatibilitätsbedingungen* nennen, trotzdem es hierbei nicht um Dynamik im eigentlichen Sinne des Wortes zu tun ist.

Der Sprung irgend einer, skalaren oder vektoriellen, Größe s wird nach dem Vorgange von Christoffel mit

$$s_2 - s_1 = [s]$$

bezeichnet werden, wobei ich den zur Unstetigkeitsfläche σ normalen Einheitsvektor n durchweg *von der Seite 1 nach der Seite 2* gerichtet annehmen werde. Übrigens werde ich mich möglichst ausschließlich der Vektorensprache bedienen und hierbei das skalare, bzw. vektorielle Produkt mit AB, bzw. VAB, nach dem Vorgange von Heaviside, und den Hamiltonschen Operator, wie üblich, mit ∇ bezeichnen, schließlich die Intensität oder den absoluten Wert eines Vektors durch Über-

1) P. Appell, l. c. p. 337.

2) l. c. p. 323: „Das Analogon der Schallwellen endlicher Amplitude sind hier [= in der Elektrizitätstheorie] die elektromagnetischen Wellen, welche einer ähnlichen analytischen Behandlung zugänglich sind. Ebenso stehen diese Untersuchungen zu der Wellenoptik in Beziehung. Hierüber vgl. die einschläglichen Referate in Bd. V.“ Doch sind diese „Referate“, oder die betr. Hefte der Enzyklop. d. math. Wiss., meines Wissens bis jetzt nicht erschienen.

streichen des betr. Buchstabens kenntlich machen. Die übrigen Symbole brauchen keiner Erklärung.

In dieser Abhandlung werde ich mich vorläufig auf die Betrachtung eines *ruhenden, nichtleitenden isotropen*[1]) Mediums beschränken, indem ich mir die Behandlung der allgemeineren Fälle für künftige Veröffentlichungen vorbehalte. Vorerst sollen auch nur Unstetigkeiten von der *ersten Ordnung* betrachtet werden.

---

§ 1. *Die identischen Bedingungen.* — Sind E, M die elektrische bzw. magnetische Kraft, so ist, weil es sich ja um Unstetigkeiten von der *ersten* (und nicht von der nullten) Ordnung handelt:

$$[E] = 0, \qquad [M] = 0.$$

Die identischen Bedingungen, die ich gleich in Vektorgestalt kleiden will, lauten dann:

$$(\mathrm{a}) \qquad \begin{cases} [\nabla (E i)] = (e\, i)\, n, \\ [\nabla (M i)] = (m\, i)\, n, \end{cases}$$

wo i einen ganz beliebigen Vektor, sagen wir *Einheits*-Vektor, ferner n den oben eingeführten Flächennormalen-Einheitsvektor bedeutet und e, m die für die elektrische, bzw. magnetische Unstetigkeit charakteristischen Vektoren sind. Ist

$$f = f(x, y, z, t) = 0$$

die Gleichung der Unstetigkeitsfläche σ, so ist n durch

$$\nabla f = n \,.\, \overline{\nabla f} = n \cdot \frac{\partial f}{\partial n}$$

bestimmt. Jede der beiden obigen Gleichungen (a) ist eine Verkörperung von je neun skalaren Gleichungen. Ist z. B. E_1 irgendeine Komponente von E und e_1 die nach derselben Richtung genommene Komponente von e, so hat man $[\nabla E_1] = e_1\, n$ usw., woraus die Identität der obigen mit der üblichen Form dieser Bedingungen unmittelbar erhellen wird.

Es wird für unsere Zwecke genügen, wenn wir von den 9 elektrischen und 9 magnetischen skalaren Sprüngen nur je 4 betrachten, und zwar die Sprünge von curl E, div E, curl M, div M, wovon die curls je 3 und die divs je eine skalare Größe implizieren.

---

1) Aber nicht durchaus homogenen.

Bedenkt man nun, daß $\operatorname{div} E = \nabla_1 E_1 + \nabla_2 E_2 + \nabla_3 E_3 = \nabla E$ und $\operatorname{curl} E = V \nabla E$ ist, so erhält man unmittelbar nach (a) für die fraglichen Sprünge:

$$(1) \qquad [\operatorname{div} E] = e n, \qquad [\operatorname{div} M] = m n$$

$$(2) \qquad [\operatorname{curl} E] = V e n, \quad [\operatorname{curl} M] = V m n.$$

Dies sind die uns interessierenden identischen Bedingungen, die man durch Zerlegung in Komponenten sofort auf Hadamardsche, skalare Form bringen kann.

Ist der für eine Unstetigkeit charakterische Vektor (wie z. B. e) *normal*, bzw. *tangential* zur Fläche σ, so nennt man die Unstetigkeit eine *longitudinale*, bzw. eine *transversale*. Nach dem Muster dieser in der Hydrodynamik üblich gewordenen Ausdrucksweise sollen nun die elektromagnetischen Unstetigkeiten *longitudinal* oder *transversal* genannt werden, je nachdem *sowohl e als auch m* normal oder tangential zu σ sind, d. h. je nachdem

$$V e n = 0 \quad \text{und} \quad V m n = 0$$

oder

$$e n = 0 \quad \text{und} \quad m n = 0$$

ist. Bei transversalen Unstetigkeiten bleiben also, nach (1), die Divergenzen stetig, während bei longitudinalen, nach (2), die Wirbel keine Sprünge erleiden.

Es läßt sich kurz sagen, daß das Vektorenpaar e, m, welches man sich, für einen bestimmten Augenblick t, für jeden Punkt von σ gegeben zu denken hat, die *elektromagnetische Unstetigkeit* (für dieses t) *gänzlich charakterisiert.*

Diese ist übrigens auch durch Angabe der Sprünge der divs und curls vollständig bestimmt. Denn, wären sowohl diese wie jene stetig, so hätte man nach (1), (2) $e n = 0$ und zugleich $V e n = 0$, was das Verschwinden von e nach sich zieht; und dasselbe gilt von m. Man kann auch e, m ohne weiteres durch die Sprünge der Divergenzen und der Curls ausdrücken; die Intensität von e bestimmt sich nämlich nach (1), (2) durch

$$e^2 = [\operatorname{div} E]^2 + [\operatorname{curl} E]^2$$

und die Richtung durch

$$\bar{e} \cos \theta = [\operatorname{div} E], \quad \bar{e} \sin \theta = \overline{[\operatorname{curl} E]},$$

wo θ der zwischen n und e enthaltene Winkel ist; ganz analoge Formeln gelten für m. Es ist jedoch bequemer die Vek-

toren e, m beizubehalten, als sie ein für allemal durch die Sprünge der divs und curls zu ersetzen.

§ 2. *Die kinematischen Kompatibilitätsbedingungen.* — Die obigen Sprünge sind, wie man nach Hadamard sagen würde, vom Index Null (da sie den Zeitderivator gar nicht enthalten). Die jetzt zu betrachtenden Sprünge vom Index Eins sind

$$\left[\frac{\partial E}{\partial t}\right], \quad \left[\frac{\partial M}{\partial t}\right],$$

wo die Symbole, wegen der vorausgesetzten Unbeweglichkeit des Mediums keiner Erklärung bedürfen.

Diese Sprünge (und es gibt keine anderen vom Index 1, für eine Unstetigkeit I. Ordnung) sind nun mit den obigen, durch Vermittlung von e, m, aufs engste verknüpft, sobald sich nur σ mit der Zeit nicht spalten oder auflösen soll.

Bezeichnet man nämlich die *Fortpflanzungsgeschwindigkeit*[1]) der Unstetigkeit, die man sich vorläufig als unbekannten Skalar zu denken hat, mit $\mathfrak{v}$, so lauten die *kinematischen Kompatibilitätsbedingungen*:

$$\left[\frac{\partial E}{\partial t}\right] = -\mathfrak{v}\,e, \quad \left[\frac{\partial M}{\partial t}\right] = -\mathfrak{v}\,m. \tag{3}$$

Man kann nunmehr sagen, daß eine elektromagnetische Unstetigkeit durch das Vektorenpaar e, m und den Skalar $\mathfrak{v}$ in allen Stücken bestimmt ist. (Dies wird übrigens von einer Unstetigkeit *beliebiger Ordnung* gelten.) Der Skalar $\mathfrak{v}$ läßt sich ganz willkürlich vorschreiben, solange man nämlich *nur* die identischen und die kinematischen Kompatibilitätsbedingungen berücksichtigt. Sein Wert bestimmt sich (bei gegebenen Richtungen von e, m) erst durch Hinzuziehung etwaiger Angaben über die Art und Weise, wie sich die betrachteten Vektoren ändern, in unserem Falle der Differentialgleichungen des Feldes, ebenso wie bei Flüssigkeitsbewegungen der hydrodynamischen Gleichungen. Bisher konnte man sich sonst unter E, M irgend welches Vektorenpaar denken.

1) D. h. die normale Verrückungsgeschwindigkeit des Flächenelementes $d\sigma$ in der Zeit oder

$$\mathfrak{v} = \mp \frac{\partial f}{\partial t} \Big/ \overline{\nabla f}.$$

Wir werden $\mathfrak{v}$ als positiv auffassen, wenn sich die Unstetigkeit in dem oben festgesetzten Sinn von n fortpflanzt. Das Vorzeichen von $\mathfrak{v}$ bestimmt sich übrigens immer durch (3), wo $\mathfrak{v}$ *linear* vorkommt.

§ 3. *Die elektrodynamischen Kompatibilitätsbedingungen.* — Um dieselben zu erhalten, stützen wir uns auf die beiden Maxwellschen Differentialgleichungen:

$$K \frac{\partial E}{\partial t} = c \, . \operatorname{curl} M, \quad \mu \frac{\partial M}{\partial t} = - c \, . \operatorname{curl} E, \tag{4}$$

indem wir den Divergenzen absichtlich keine Einschränkungen auferlegen außer derjenigen, die aus diesen Gleichungen selbst fließt.

Indem wir nun voraussetzen, daß das Medium zwar *heterogen* sein kann, daß aber K, μ, wenigstens an der Unstetigkeitsfläche σ, keine Sprünge erleiden, erhalten wir aus (4), nach (2) und (3), die in der Überschrift dieses Paragraphen genannten Bedingungen in der Form:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{K}{c} \mathfrak{v} e &= V n m \\ \frac{\mu}{c} \mathfrak{v} m &= V e n . \end{aligned} \right. \tag{5}$$

Diese beiden einfachen Gleichungen sind von grundlegender Bedeutung für den weiteren Inhalt dieser Abhandlung. Aus denselben lassen sich nämlich, beinahe auf den ersten Blick schon, eine Reihe von Eigenschaften der elektromagnetischen Unstetigkeitsflächen herauslesen, die wir nun, im Zusammenhang mit dem Obigen, näher besprechen werden.

§ 4. *Stationäre Unstetigkeiten und Wellen. Fortpflanzungsgeschwindigkeit der letzteren.* — Wenn eine Unstetigkeit fortwährend an denselben Teilchen des Mediums haftet, in unserem Falle also kurz unbeweglich ist, nennt man sie eine *stationäre* Unstetigkeit; berührt sie aber mit der Zeit immer andere Teilchen, so nennt man sie eine *Welle* im eigentlichen Sinne des Wortes und sagt, daß sie sich im Medium fortpflanzt.[1]) Diese in der Hydrodynamik üblich gewordene Ausdrucksweise läßt sich ohne weiteres auf den Elektromagnetismus übertragen, und ebenso wie man in jener z. B. von einer „Beschleunigungswelle" spricht, wobei dv/dt unstetig (während die Flüssigkeitsgeschwindigkeit v selber stetig) ist, werden wir hier z. B. von einer *Wirbelwelle* sprechen, falls nämlich $[\operatorname{div} E] = [\operatorname{div} M] = 0$, während $[\operatorname{curl} E] \neq 0$, $[\operatorname{curl} M] \neq 0$ ist.

1) J. Hadamard, l. c. p. 99.

Nach § 1 decken sich dann die Begriffe einer transversalen und einer Wirbelwelle. Ebenso werden Divergenzunstetigkeiten, wobei $[\mathrm{curl}\, E] = [\mathrm{curl}\, M] = 0$, longitudinal sein.

Nunmehr können wir aus den elektrodynamischen Kompatibilitätsbedingungen (5) eine Reihe von Schlüssen ziehen, die sich leicht in Worte kleiden lassen.

1. Multipliziert man (5) skalar mit n, so folgt:

$$\mathfrak{v}\, e\, n = 0 \quad \text{und} \quad \mathfrak{v}\, m\, n = 0,$$

also entweder:

$$\mathfrak{v} = 0 \quad \text{oder} \quad e\, n = m\, n = 0.$$

Jede Unstetigkeit I. Ordnung ist also entweder stationär oder bildet eine transversale Welle; d. h. nach (1), eine reine Wirbelwelle.[1]

2. Multipliziert man (5) skalar mit e bzw. mit m, so erhält man, nach der sogenannten parallelepipedischen Eigenschaft:

$$\mathfrak{v}(K e^2 - \mu m^2) = 0,$$

also wiederum $\mathfrak{v} = 0$ oder

$$K e^2 = \mu m^2.$$

Die Unstetigkeit ist also stationär oder bildet eine Welle, in welcher die Sprünge des elektrischen und des magnetischen Wirbels durch die Beziehung $K e^2 = \mu m^2$ miteinander verknüpft sind.

3. Multipliziert man die erste der Gleichungen (5) skalar mit m oder die zweite mit e, so folgt

$$\mathfrak{v}\, e\, m = 0,$$

also $\mathfrak{v} = 0$ oder $e\, m = 0$, d. h.:

Die Unstetigkeit ist stationär oder sie bildet eine Welle, deren charakteristische Vektoren e, m aufeinander senkrecht stehen.[2]

4. Multipliziert man schließlich die Gleichungen (5) vektoriell miteinander und bedenkt man, daß

$$V(V n\, m)(V e\, n) = n(n\, V e\, m)$$

ist, so folgt

$$\frac{K \mu \mathfrak{v}^2}{c^2} V e\, m = n(n\, V e\, m),$$

1) Ist sie weder rein longitudinal, noch rein transversal, sondern gemischt, so kann Kompatibilität nicht herrschen, d. h. die Fläche σ spaltet sich in eine longitudinale, die unbeweglich bleibt, und eine transversale Unstetigkeit die sich fortpflanzt.

2) Zu 2., 3. gehören ganz analoge Bemerkungen wie zu 1.; vgl. Anmerkung 1.

oder nach beiderseitiger Multiplikation mit n, wegen $n^2 = 1$

$$\left(\frac{K\mu}{c^2}\mathfrak{v}^2 - 1\right) n\, V e m = 0.$$

Hierin ist nach (5)

$$n\, V e m = -\frac{K}{c}\mathfrak{v}\, e^2 = -\frac{\mu}{c}\mathfrak{v}\, m^2;$$

da wir also den Fall $e = m = 0$ nicht zu berücksichtigen brauchen, so ist schließlich $(K\mu\mathfrak{v}^2 - c^2)\mathfrak{v} = 0$, d. h.:

Die Unstetigkeit muß entweder stationär sein oder sich mit der Geschwindigkeit

$$\mathfrak{v} = \frac{c}{\sqrt{K\mu}}$$

fortpflanzen, welche in einem heterogenen Medium von Punkt zu Punkt (der Fläche σ) verschieden sein wird.

Es bleibt uns nur noch übrig, den *Sinn* der Fortpflanzung (oder das Vorzeichen von $\mathfrak{v}$) zu bestimmen. Dies können wir nun am einfachsten durch skalare Multiplikation etwa der ersten der Gleichungen (5) mit e erreichen. Da nämlich K, c, e^2 positiv sind, so ist das Vorzeichen von $\mathfrak{v}$ gleich dem von $e\, V n m$ oder $n\, V m e$. Zeigen also die Vektoren m, e nach oben. bzw. nach rechts, so geschieht die Fortpflanzung nach vorn.

Die obigen Folgerungen aus den elektrodynamischen Kompatibilitätsbedingungen habe ich absichtlich gesondert ausgesprochen und jedesmal die beiden Eventualitäten hervorgehoben. Nunmehr kann man aber 1.—4. kurz zusammenfassen und den folgenden Satz aussprechen:

Eine sich nicht auflösende elektromagnetische Unstetigkeitsfläche I. Ordnung, in einem ruhenden isotropen Dielektrikum, ist entweder longitudinal und stationär oder bildet eine transversale Wirbelwelle, die sich in dem Sinne $V m e$ mit der Geschwindigkeit

$$\mathfrak{v} = c(K\mu)^{-1/2} \tag{6}$$

fortpflanzt, wobei die Vektoren e, m aufeinander senkrecht stehen und der Gleichung

$$K e^2 = \mu m^2 \tag{7}$$

genügen müssen.

Dieser Satz, welcher sich außer den identischen und kinematischen Bedingungen noch ausdrücklich *auf die Maxwell-*

schen Gleichungen (4) stützt, bildet das Gegenstück zu dem berühmten Theorem von Hugoniot.[1])

Er gibt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nebst einigen anderen wesentlichen Eigenschaften, ohne Integration der Differentialgleichungen, und bietet außerdem den Vorteil, sowohl für ein homogenes wie für ein heterogenes Medium zu gelten.

Kennt man, bei gegebenen e, m, die Lage und Gestalt der Unstetigkeitsfläche σ für irgend einen Augenblick t, so hat man vor allem nachzusehen, ob die Bedingungen

$$e \perp n, \quad m \perp n, \quad e \perp m, \quad K e^2 = \mu m^2$$

sämtlich erfüllt sind oder nicht. Sind sie es nicht, so bleibt die Fläche σ unbeweglich.[2]) Sind sie aber erfüllt, sowie (1), (2) (wie ich immer stillschweigend voraussetzte), so braucht man nur in jedem Punkte von σ in normaler Richtung und in dem Sinn des Vektors Vme die betreffende Strecke

$$K(\mu)^{-1/2} c\, dt$$

abzutragen, um die Unstetigkeitsfläche für den Augenblick $t + dt$ zu erhalten.

Würde man anstatt der Maxwellschen Gleichungen (4) irgend welche anderen Differentialgleichungen für das Feld annehmen, so würden natürlich die „elektrodynamischen Kompatibilitätsbedingungen" im allgemeinen ganz anders wie in § 3, (5) ausfallen, so daß wir auch den obigen Satz entsprechend zu modifizieren hätten. *Ein* Beispiel dieser Art soll im nächsten Paragraphen kurz besprochen werden.

§ 5. *Die elektrodynamischen Kompatibilitätsbedingungen nach den Grundgleichungen der Elektronentheorie.* — Für den „Äther" lauten die Maxwellschen Gleichungen

$$\text{(4a)} \qquad \frac{\partial E}{\partial t} = c \,.\, \mathrm{curl}\, M, \qquad \frac{\partial M}{\partial t} = - c \,.\, \mathrm{curl}\, E,$$

wozu noch die solenoidale Verteilung von M, d. h.

$$\mathrm{div}\, M = 0$$

---

1) Vgl. z. B. Hadamard, Leçons p. 228: „Un gaz pourra donc offrir: 1° des discontinuités longitudinales se propageant avec la vitesse $\sqrt{dp/d\varrho}$; 2° des discontinuités transversales stationnaires."

2) Falls sie sich nicht spalten soll.

hinzukommt. Nach (1) ist also $m = 0$ und folglich nach (2) $[\mathrm{curl}\, M] = 0$ zu setzen. Die scheinbare oder „freie“ Dichte wird zugleich zur „wahren“ Elektrizitätsdichte

$$\varrho = \mathrm{div}\, E,$$

also, nach (1), der Sprung derselben

$$[\varrho] = e\, n.$$

Ist dieser Sprung von Null verschieden, also auch $e\, n \neq 0$, und soll Kompatibilität herrschen, so ist, wie wir in § 4 gesehen haben, $\mathfrak{v} = 0$, d. h. die Unstetigkeit stationär.[1]) Wir können nun die Begrenzung eines (z. B. gleichmäßig) geladenen Raumteiles oder, sagen wir, die Oberfläche eines „Elektrons“ als eine Unstetigkeitsfläche von ϱ betrachten; diese würde also, samt ihrem Inhalt, überhaupt *unbeweglich* sein, solange man nur an den Maxwellschen Gleichungen (4a) festhält. Dies ist eine allgemein bekannte Eigenschaft derselben, die übrigens mit der aus der ersten von ihnen unmittelbar folgenden Konsequenz $\partial \varrho / \partial t = 0$ übereinstimmt.

Will man also überhaupt bewegliche „Elektronen“[2]) haben, so muß man die Maxwellschen Gleichungen modifizieren. Es soll nun hier diejenige Modifikation besprochen werden, welche die „Grundgleichungen für den Äther“ in der modernen Elektronentheorie bildet[3]), nämlich:

$$(\alpha) \qquad \frac{\partial E}{\partial t} + X \, . \, \mathrm{div}\, E = c \, . \, \mathrm{curl}\, M,$$

$$(\beta) \qquad \frac{\partial M}{\partial t} = - c \, . \, \mathrm{curl}\, E,$$

$$(\gamma) \qquad \mathrm{div}\, M = 0.$$

---

1) Natürlich gilt dann die Gleichung (7) nicht; ich erinnere, daß *entweder* (7) *oder* $\mathfrak{v} = 0$ galt.

2) Im radikalsten Sinne des Wortes, d. h. als reine Ladungen, von „rein elektromagnetischer Masse“, aufgefaßt.

3) Es sei mir gestattet, hier zu bemerken, daß ich nichts weniger als ein Anhänger der Elektronentheorie bin, besonders derjenigen von ihren Gestalten, welche sich auf die Abrahamschen „dynamischen Grundgleichungen“ stützt. Im obigen wollte ich nur noch ein Beispiel geben, wie sich mit Hilfe gegebener Differentialgleichungen des Feldes (abgesehen von ihrem physikalischen Wert) aus den identischen und kinematischen die elektrodynamischen Kompatibilitätsbedingungen herleiten lassen.

In (α) habe ich absichtlich den Vektor X hingeschrieben ohne ihn physikalisch zu benennen. In der Elektronentheorie heißt er von Anfang an „die Geschwindigkeit irgend eines geladenen Punktes". Da wir aber *die Bewegung eines Elektrons als die Fortpflanzung der ihn begrenzenden Unstetigkeitsfläche im Äther* (oder im „leeren Raume") betrachten wollen, so müssen wir sie erst aus den obigen Differentialgleichungen unter Zuhilfenahme der identischen und der kinematischen Kompatibilitätsbedingungen eruieren, bevor wir X mit dem Begriff der Geschwindigkeit eines Elektrons vermengen.

Ich setze nun wieder voraus, daß Kompatibilität herrscht, daß also die Gleichungen (1), (2), (3) sämtlich bestehen. Die Fläche σ ist in diesem Falle geschlossen, nämlich die Oberfläche eines Elektrons. Wegen (γ) ist $m = 0$, also

$$[\operatorname{curl} M] = 0, \quad \left[\frac{\partial M}{\partial t}\right] = 0,$$

folglich nach (β) auch

$$[\operatorname{curl} E] = 0,$$

also nach der ersten der Gleichungen (2): e normal, d. h.

$$(\delta) \qquad e = \bar{e}\, n$$

und nach (1)

$$(\varepsilon) \qquad [\operatorname{div} E] = [\varrho] = \bar{e}.$$

Es bleibt also nur noch die erste der kinematischen Bedingungen (3) zu berücksichtigen übrig, welche nach (δ) die einfache Beziehung

$$(\zeta) \qquad \left[\frac{\partial E}{\partial t}\right] = -\mathfrak{v}\, \bar{e}\, n$$

ergibt. Von den Differentialgleichungen bleibt nur noch (α) zu berücksichtigen übrig; wegen $[\operatorname{curl} M] = 0$ ergibt sich hieraus

$$\left[\frac{\partial E}{\partial t}\right] + [X\varrho] = 0,$$

also, nach (ε) und (ζ), als letzte elektrodynamische Kompatibilitätsbedingung:

$$(\eta) \qquad \mathfrak{v}\, n\, [\varrho] = [X\varrho].$$

Sobald man nun über den Vektor X keine speziellen Festsetzungen (nämlich über seine Stetigkeitsverhältnisse) macht, kann man hieraus nichts weiter schließen, als daß der Sprung

von $X\varrho$ auf der Elektronenfläche senkrecht steht. Nach Multiplikation mit n könnte man schließlich noch

$$\mathfrak{v}[\varrho] = n[X\varrho]$$

schreiben.

Innerhalb des Elektrons ist im allgemeinen $X\varrho \neq 0$, außerhalb desselben $X\varrho = 0$; man braucht aber durchaus nicht vorauszusetzen, daß hier $X = 0$ ist, da ja das Verschwinden des Produktes schon durch $\varrho = 0$ außerhalb des Elektrons gesichert ist. Der Vektor X ist außerhalb der Elektronen nicht gerade Null, sondern er hat da überhaupt keinen Sinn. Wer also die *Festsetzung* machen wollte, daß X außerhalb der Elektronen nicht durchaus verschwindet, und ferner, daß Xn an ihrer Oberfläche σ keinen Sprung erleidet, der würde aus der letzten Gleichung die Folgerung $\mathfrak{v}[\varrho] = nX[\varrho]$, also

$$(\iota) \qquad \mathfrak{v} = Xn$$

ziehen können. Hiernach würde der Vektor X in der Tat die *Geschwindigkeit* irgend eines Elementes $d\sigma$ der Oberfläche eines Elektrons bedeuten. Denn der Definition nach war $\mathfrak{v}$ nichts anderes als die Verrückungsgeschwindigkeit eines Elementes einer Unstetigkeitsfläche in der Richtung seiner Normalen n.

Wer aber, mit der Stetigkeit der Normalkomponente Xn unzufrieden, etwa die Stetigkeit des ganzen Vektors X verlangen würde, der hätte aus (η): $X = \mathfrak{v}\, n$, also offenbar ein weniger erfreuliches Resultat.

Warschau, im Mai 1908.

(Eingegangen 25. Mai 1908.)

5. *Über die absolute und relative Größe des Phasensprunges bei senkrechter Reflexion an Metallen und Metallverbindungen;*
von Joh. Koenigsberger und R. Bender.

Im folgenden sind Messungen über die Größe des Phasensprunges mitgeteilt, die der eine von uns teilweise früher[1]) veröffentlicht hat. Diese Beobachtungen sind hier nochmals kurz wiedergegeben und mehrere Rechenfehler in den Resultaten sind bei dieser Gelegenheit verbessert worden. Wir haben ferner Versuche und theoretische Betrachtungen über die absolute Größe des Phasensprunges an Metallen hinzugefügt. Dieser Gegenstand ist eingehend von W. Wernicke[2]), P. Drude, O. Wiener behandelt worden, und die Diskussion schien durch die Annahme von Oberflächenschichten, welche die Messungen von Wiener und Drude erklären sollten, zu einem Abschluß gekommen zu sein. Das Experiment hat uns aber *bei Vermeidung von Oberflächenschichten* andere Resultate als W. Wernicke gegeben. Unsere Ergebnisse sind dieselben, die an Silber auf Glas Wiener und Drude gefunden hatten. Die Theorie, die nach den Rechnungen von P. Drude die Beobachtungen von Wernicke zu bestätigen schien, muß unserer Ansicht nach anders durchgeführt werden.

§ 1. Phasensprung an dickeren Schichten von Gold und Platin.

P. Drude[3]) hat den Phasensprung Glas–Silber gemessen, indem er Natriumlicht auf ein sehr dünnes teilweise versilbertes Glasplättchen auffallen ließ. Diese Methode läßt sich auf beliebig dicke Glas- oder Quarzplatten anwenden, falls man statt

1) R. Bender, Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1907.
2) Bezügl. der Literatur vgl. das Folgende.
3) P. Drude, Wied. Ann. 50. p. 595. 1893; 51. p. 77. 1894.

der Natriumlinien homogeneres Licht wie z. B. die Quecksilberlinien wählt.

Da die Interferenzstreifen dann meist enger geschart sind, so muß mit Ablesemikroskop beobachtet werden. Das Licht der Quecksilberbogenlampe wird vorher spektral zerlegt, so daß jeweils eine Linie ausgeblendet wird. Die Versuchsanordnung ist l. c. beschrieben.

Deckgläser und Platten aus amorphem Quarz wurden mit Gold- oder Platinlösung der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt (vorm. Roessler) Frankfurt a. M. überzogen. In bekannter Weise[1]) wurde durch langsames vorsichtiges Glühen eine festhaftende kontinuierliche[2]) Gold- oder Platinschicht niedergeschlagen. Alsdann werden Teile der Belegung fortgewischt. Man beobachtet die Verschiebung der Interferenzstreifen an den belegten gegen die an den unbelegten Stellen, und zwar stets in dem Sinne, daß die Interferenzstreifen am Platin gegen die an Glas um weniger als 0,5 λ (etwa 0,35 λ) gegen das dünnere Keilende [bzw. um mehr als 0,5 λ gegen das dickere Keilende] verschoben sind. Da für die elektrische Kraft der Phasensprung bei der senkrechten Reflexion aus Glas an Luft als Beschleunigung ausgedrückt 0 λ, als Verzögerung 1 λ beträgt, so ist also die Beschleunigung um weniger als 0,5 λ (etwa 0,35 λ) vergrößert, die Verzögerung um ebensoviel verringert. Erstere beträgt also etwa 0,35 λ, letztere 0,65 λ.

Im folgenden sind Mittelwerte gegeben, und aus den von P. Drude[3]), G. Breithaupt[4]), E. Hagen und H. Rubens[5]) bestimmten Werte von n und $n\varkappa$ und dem Brechungsindex des Glases theoretisch berechnet.

1) G. Breithaupt, Wied. Ann. **68.** p. 46. 1899.

2) Diese Gold- oder Platinschichten sind als dünne kontinuierliche Häute vom Glas abzuziehen, wenn man die vergoldeten Glasplatten vorher kurz in verdünnte reine Salpetersäure legt. Man erhält auf diese Art freie Schichten von weniger als $^1/_{10}$ λ Dicke.

3) P. Drude, Wied. Ann. **39.** p. 481. 1896.

4) G. Breithaupt, l. c.

5) E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Phys. **8.** p. 432. 1902; H. Kath, Wied. Ann. **62.** p. 350. 1897 und W. Betz, Ann. d. Phys. **18.** p. 590 1903 geben für Gold und Platin keine Zahlen.

Δ' für *Platin* auf Glas ($n_D = 1{,}5096$).

λ in $\mu\mu$	Bender	Drude	Breithaupt	Hagen u. Rubens (interpoliert)
589		0,59		0,584
554	0,61		0,64	0,593
546	0,62			0,607
436	0,65			0,611

Δ' für *Platin* auf krist. Quarz ($\perp$ Achse).

λ	Bender	Breithaupt	Hagen u. Rubens
554		0,64	
546	0,63		0,61

Die Übereinstimmung mit Drude, Breithaupt, Hagen und Rubens ist zufriedenstellend und zeigt, daß Platin, aus frischen Lösungen niedergeschlagen, die optischen Eigenschaften des massiven Metalles hat.

Gold.

Die im folgenden angeführten Werte sind an dicken Schichten *grünen Goldes* erhalten; es sind die Grenzwerte des Phasensprunges für maximale Dicke.

Δ' für Gold auf Glas (Mittel aus vielen Werten).

λ	Bender	Drude	Breithaupt	Hagen u. Rubens (interpoliert)
700				0,606
589		0,655		0,635
554	0,674		0,600	0,655
546	0,677			0,660
436	0,720			0,655

Das gründurchsichtige Gold hat also etwa denselben Phasensprung wie massives Gold, welches Drude gemessen hat.

Zuweilen erhält man auch aus der Rösslerschen Lösung Schichten von *blauem* Gold. Diese sind, wie die direkte Dickenmessung nach Sharp (vgl. weiter unten) ergab, und was auch aus der Menge der verwandten Lösung folgte, nicht dünner

als die Schichten grünen Goldes. Die *blauvioletten Farbe,* die alle *ganz dünnen* (unter 0,05 λ Dicke) Schichten zeigen, hat damit nichts zu tun.

Die dicken blauen bis blauvioletten Schichten geben $\Delta' = 622$ für $\lambda = 546$ und $\Delta' = 0{,}672$ für $\lambda = 436$, also wesentlich kleinere als für grünes Gold.

§ 2.

Wir haben die alte schon von Faraday erörterte Frage nach der Natur der verschiedenen Goldmodifikationen auch wieder untersucht. Bisher sind Goldschichten von verschiedenen Farben bekannt. Das *massive Gold* ist, durch Ausschlagen oder chemisches Auflösen in genügend dünne Schicht gebracht, gründurchsichtig. Das ist auch die Farbe, die man meist beim nassen Vergolden nach Wernicke oder durch Elektrolyse oder durch Erhitzen der Lösungen von Rössler oder Bergeat erhält. Ganz dünne Schichten, unter 0,05 λ Dicke, gleichgültig, ob dieselben aus massivem Gold oder aus einer der oben erwähnten Lösungen hergestellt werden, sind blauviolett. Das hängt mit dem Überwiegen der im gelb maximalen Reflexion gegenüber der Absorption, mit dem Verlauf des Absorptionsmoduls und der Helligkeitsverteilung im Tageslicht zusammen; diese Erscheinung läßt sich ohne Schwierigkeit rein physikalisch quantitativ erklären gerade so, wie etwa die blauviolette Farbe einiger Chromsalze in verdünnter und ihre rote Farbe in konzentrierter Lösung. Davon ganz verschieden sind die über 0,05 λ dicken Goldschichten mit *blauer* Farbe, die, wie W. Betz[1]) gezeigt hat, besonders leicht durch Kathodenzerstäubung bei kleinem Elektrodenabstand und großer Stromdichte erhalten werden. Bei Erhitzen auf 200° wurden die Schichten grün und durchsichtiger. Durch Kathodenzerstäubung in Sauerstoff erhielt P. Graeser[2]) blauviolette Schichten, die wahrscheinlich Goldoxydul waren. Doch findet Houllevigue[3]), daß die blauen Goldschichten, wie sie Betz erhalten hat, vermutlich aus Goldhydrür bestehen; bei etwa 150° entweicht der spektroskopisch nachweisbare Wasserstoff,

1) W. Betz, Ann. d. Phys. **18.** p. 603. 1903.
2) P. Gräser, Diss. Leipzig 1903.
3) L. Houllevigue, Journ. de phys. (4) **6.** p. 569. 1907.

und die Schichten werden grün. Wir erhielten aus der Lösung von Rössler, wie bemerkt, bisweilen dicke blaue Schichten. Doch waren diese weder durch Erhitzen in Luft selbst bis 800° noch im Wasserstoffstrom in grünes Gold umzuwandeln; es kann also weder eine Sauerstoff- noch eine Wasserstoffverbindung gewesen sein. Vielleicht war es ein Goldcarbür; die Lösung von Rössler enthält Öle — es wäre wohl denkbar, daß alle Goldverbindungen ohne Salzcharakter ein gleichartiges Absorptionsspektrum besitzen.

Eine andere Modifikation hatte Faraday aufgefunden. Er hatte Goldplättchen, die im durchgehenden Lichte graugrün waren, auf eine Lösung von Cyankali gelegt, wo sie sich langsam lösten. Die Farbe änderte sich während des Auflösens, und die Plättchen wurden rein grün. Wurden nun diese Plättchen auf dunkle Rotglut erhitzt, so änderte sich die Farbe von grün in violett, oder von graugrün in amethystrubinrot; zwei bis drei Plättchen übereinandergelegt ergaben oft eine rein rubinrote Farbe. Waren die Plättchen nicht überhitzt, so waren sie nicht mit dem Glase verschmolzen, sondern konnten leicht weggewischt werden.

So oft nun diese erhitzten Teilchen mit einem Achatstempel gepreßt wurden, änderten sie sich und wurden gründurchsichtig. Durch Erhitzen wurden die Plättchen wieder violett, und zwar genügte die Hitze kochenden Öls. Sobald man aber dieselbe Stelle wieder einem Druck aussetzte, wurde die grüne Farbe wiederhergestellt. Oft genügte der Druck des Fingers, um die Farbe amethyst in grün zu ändern.

Ein Plättchen, das Faraday sehr sorgfältig im Mikroskop untersucht hat, zeigte ihm folgende Erscheinung: Der nicht erhitzte Teil war von grauer Farbe, körnig, und oft in eine Mischung von grünen und amethystfarbenen Streifen auflösbar, deren zusammengesetzte Wirkung grau ist. Beim Erhitzen wurde dann wie oben beschrieben der graue Teil ganz rot.

Es wurde versucht, Faradays Experimente nachzumachen. *Dünnes, gründurchsichtiges Blattgold*, das auf chemische Reinheit geprüft worden war, wurde auf Glasplatten gebracht und auf dunkle Rotglut erhitzt. Eine Farbenänderung trat *nicht* ein. Die Plättchen wurden zur Kontrolle mit nicht erhitztem Gold verglichen.

Ferner wurden die früher erhaltenen blauen und blauvioletten Schichten von eingebranntem Gold einem Drucke von 300 Atm. ausgesetzt. Die Plättchen wurden in ein einerseits zugeschmolzenes, mit Wasser gefülltes Glasrohr gebracht und in einer hydraulischen Presse dem genannten Druck eine halbe Stunde lang ausgesetzt. Die Schichten haben sich *nicht* verändert. Auch die Phasenverschiebung ist nahezu konstant geblieben. So war bei einem blauvioletten Plättchen vor und nach dem Pressen $\Delta' = 0,395$ und $\Delta' = 0,399$. Dabei ist allerdings zu bedenken, daß der mit einem Achatpistill ausgeübte Druck bedeutend größer als 300 Atm. ist, da ja nur eine sehr kleine Fläche des Pistills auf das Plättchen drückt.

Von Faradays Goldblatt verschieden scheinen uns die rotgefärbten Schichten zu sein, die Hr. Geheimrat Quincke auf chemischem Wege auf Glas niedergeschlagen hat[1]), und die er dem einen von uns zu zeigen die Liebenswürdigkeit hatte. Diese Schichten lassen sich zwar auch durch Druck in grünes Gold umwandeln, aber der Vorgang ist nicht reversibel. Die Schichten scheinen ihrem Aussehen nach eher eine Art kolloidaler Goldmodifikation zu sein. — Es können also mindestens 5 verschieden gefärbte Schichten aus Gold erhalten werden, von denen 2 oder 3 Goldverbindungen (Oxydule, Hydrüre, Carbüre) sein dürften.

§ 3. Dünne Schichten. — Grenzdicke für normalen Phasensprung.

Es bietet keine Schwierigkeit, mit der Lösung von Rössler beliebig dünne Gold- oder Platinschichten herzustellen und an diesen den Phasensprung zu messen. Man erhält dann *stets* einen kleineren Wert für die Verzögerung (bzw. einen größeren Wert für die Beschleunigung) als an dicken Schichten. So z. B. für Platin auf Glas

$$\lambda = 546 \qquad \Delta' = 0,576,$$

für Gold

$$\lambda = 546 \qquad \Delta' = 0,610; \qquad \lambda = 436 \qquad \Delta' = 0,677.$$

1) Vgl. auch G. Quincke, Pogg. Ann. 142. p. 192. 1871.

Es wurden nach der Methode von Sharp[1]) die Schichten mit der geeigneten Mischung von Kolophonium und venetianischem Terpentin kopiert. Es ist erstaunlich, wie jetzt noch nach einem Jahr Dickenunterschiede von etwa 25 $\mu\mu$ genau so scharf sich durch die Interferenzen wahrnehmen lassen, wie unmittelbar nach der Anfertigung.[2]) Für Gold liegt *die Grenzdicke,* bei welcher der Phasensprung annähernd (auf etwa 2 Proz.) normal, also gleich dem an massiven Schichten wird, *bei 55* $\mu\mu$. Für Platin ist die Grenzdicke etwa *45—55* $\mu\mu$. Für 35 $\mu\mu$ ist der Phasensprung bereits deutlich kleiner als der normale Wert.

Die oben genannten Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren Messungen, die alle recht gut auf etwa ± 5 $\mu\mu$ die Grenzdicke übereinstimmend ergeben.

§ 4. Spektrometermethode von Wernicke-Wiener.

Wir hatten beobachtet, daß die Platin- und Goldschichten noeh besser als auf Glas auf Glimmer eingebrannt haften. Da die Glimmerblätter planparallel sind, müssen sie nach der von W. Wernicke[3]) und O. Wiener[4]) verwandten Methode der spektralen Zerlegung und Messung der Verschiebung der Interferenzstreifen im Spektrum untersucht werden. Die Verschiebung der Streifen bei der Reflexion aus Glimmer an Gold gegen die Streifen aus Glimmer an Luft erfolgt um weniger als 0,5 λ nach dem blauen Ende des Spektrums (bzw. um mehr als 0,5 λ nach Rot), entspricht also einer Beschleunigung von weniger als 0,5 λ (bzw. einer Verzögerung von mehr als 0,5 λ).

---

1) Vgl. P. Graeser, Diss. Leipzig 1903. p. 24.

2) Die Anwendbarkeit der Sharpschen Methode scheint uns auch ein Beweis dafür, daß die komplizierten Moleküle dieser Harze kaum größer als einige $\mu\mu$ sein können, was damit übereinstimmt, daß das PbO_2-Molekül einen Durchmesser von etwa 0,7 $\mu\mu$ besitzt. Statt in Messinghohlkugeln das Harz zu gießen, brachten wir einen Tropfen heiß auf eine Glasplatte und kehrten diese, als der Tropfen halbflüssig war, um. Die Oberfläche ist dadurch absolut rein. Wir erhitzten auf 70—80°.

3) W. Wernicke, Berliner Ber. 1875. p. 673.

4) O. Wiener, Wied. Ann. 31. p. 629. 1887.

Resultate bei Gold.

In folgender Tabelle sind die Messungen an einer gründurchsichtigen und einer dicken, undurchsichtigen Schicht gegeben und mit den früheren Beobachtungen (vgl. oben) verglichen.

Werte der relativen Fransenverschiebung als Verzögerung.

Spektralfarbe	Gold auf Glimmer: Dicke stärker als Grenzdicke	Gold auf Glimmer: Dicke etwas kleiner als Grenzdicke	Gold auf Glas „massiv“ (vgl. p. 765)
λ = 650 rot	0,650	0,625	—
λ = 585 gelb	0,690	0,635	—
λ = 550 grün	0,690	0,650	0,677
λ = 520 blau	—	0,657	0,700

Resultate bei Platin und Glimmer.

Die Beobachtungen sind, zusammen mit den früheren Messungen an Platin–Glas, in einer Tabelle zusammengestellt, und zwar die Werte für zwei verschiedene Schichten.

Spektralfarbe	Glimmer–Platin: Dicke stärker als Grenzdicke	Glimmer–Platin: Dicke etwa 30 $\mu\mu$	Glas–Platin
λ = 650 rot	0,675	0,630	—
λ = 585 gelb	0,691	0,630	—
λ = 550 grün	0,708	0,670	0,614
λ = 520 blau	0,720	0,690	0,660

Man sieht, die an „massiven“ (d. i. stärker als die Grenzdicke) Schichten gemessenen Werte stimmen mit den früheren für Gold gut, für Platin nicht sehr befriedigend. Die Unterschiede sind durch den verschiedenen Brechungsindex von Glas und Glimmer (n_D = 1,596), wie sich unter Zugrundelegung der Konstanten von Drude berechnen läßt, nur zum Teil bedingt; die übrigbleibende Differenz mag auf Versuchsfehler, vielleicht auch auf das bessere Haften der Schichten auf Glimmer zurückzuführen sein.

§ 5. Phasensprung bei Substanzen, die im äußersten Rot nicht stark absorbieren.

Viele Metalloxyde und Sulfide sind im äußersten Rot ziemlich durchlässig. Wie die Formel

$$\operatorname{tg} \Delta = \frac{2 n \varkappa}{n^2 (1 + \varkappa^2) - 1}$$

zeigt, wird praktisch der Phasensprung $= \pm \lambda/2$ gesetzt werden können, wenn $\varkappa$ etwa $\leqq 0{,}05$ ist, da dann Δ' statt 0,500 gleich höchstens 0,503 wird. Dies läßt sich ohne besondere Versuchsanordnung feststellen. Die kleinen Splitter oder Blätter einer Substanz haben etwa 0,05 mm Dicke. Wenn durch diese direktes Sonnenlicht im unverdunkelten Zimmer wahrnehmbar ist, was etwa der Helligkeit von 1 H.K. in 1 m entspricht, so ist das eine Absorption, für die $\varkappa$ etwa 0,05 beträgt.

Bringt man vor den Spalt des Spektrometers eine hochpolierte Metallplatte, auf die man eine Spiegelglasplatte gepreßt hat, so gibt die zwischen Metall und Glas vorhandene Luftschicht im Spektrum Interferenzstreifen, genau so wie das mit Metall belegte Glimmerplättchen. Der Ort eines solchen dunklen Interferenzstreifens ist bestimmt durch die Gleichung:

$$\Delta' . \lambda + 2 d = \lambda (m + {}^1/_2),$$ [1]

wobei $\Delta' . \lambda$ die Phasenverschiebung bei der Reflexion Luft–Metall, d die Dicke der Luftschicht, gleich $\lambda (m + {}^1/_2)$ gleich einer ungeraden Anzahl von halben Wellenlängen ist. Innerhalb der Spaltbreite ist die Dicke als konstant zu betrachten. Ist der Spalt sehr breit, so trifft diese Voraussetzung nicht zu; die Streifen sind aber dann verwaschen, und werden nicht zur Messung benützt.

Es ist notwendig darauf zu achten, daß während der Messung die Interferenzstreifen nicht wandern. Das Verschieben der Streifen wird durch mangelhaftes Aufkitten und zu große Temperaturschwankungen hervorgerufen. Im Rot gilt dann:

$$2 d = (m + n) \lambda_n, \quad \text{für } n = 0 \text{ bis } n = n,$$

1) Es ändert an der Rechnung nichts, wenn man die Verzögerung bei der Reflexion aus Glas an Luft statt 0λ gleich 1λ setzt (vgl. p. 783 unten).

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] Brasilien.

[illegible]

Mittelwerte λ	Δ'	Mittelwerte λ	Δ'
[illegible]	[illegible]	520	0,544
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,567
[illegible]	[illegible]	480	0,554
[illegible]	[illegible]	460	0,579 (?)

Eisenglanz parallel zu einer Prismenkante geschliffen; von Elba.[1]

Ein solches Stück hatte Hr. Prof. E. A. Wülfing in Danzig in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. Trotzdem das einfallende Licht nicht vollständig polarisiert war, werden doch deutlich voneinander verschiedene Werte von Δ' erhalten.

1) Dieser Eisenglanz ist auf seine elektrische Leitfähigkeit und chemische Zusammensetzung untersucht (Physik. Zeitschr. 7. p. 570. 1906).

je nachdem die Prismenkante parallel oder senkrecht zum Spalt war.[1])

λ	Δ_σ			Δ_s	
	beob.	nach P. Glan[2]) interpoliert	nach Foersterling berechnet	beob.	nach Foersterling berechnet
600	0,50	0,547	0,510	0,50	0,505
580	0,52	0,530	0,515	0,50	0,514
560	0,52	0,540	0,519	0,51	0,516
540	0,55	0,547	—	0,51	—
520	0,55	0,555	—	0,52	—
500	0,56	0,564	—	0,54	—
480	0,61	0,575	0,552	0,58	0,543

Die Zahlen in der dritten und fünften Kolumne sind nach den Messungen von C. Foersterling[3]) für n und $\varkappa$ berechnet, die an dem Eisenglanz von Kragerö (Peder Ankers Grube auf Langö) angestellt werden. Dieser Eisenglanz verhält sich *chemisch* und in bezug auf den *galvanischen Widerstand* etwas, aber nicht wesentlich anders wie der von Elba.[4]) Ein Teil der Unterschiede ist auch auf die größere Ungenauigkeit unserer optischen Messungen zu sehen. Die von E. A. Wülfing (Tscherm. Mitt. 15. p. 71. 1896) direkt gemessenen Brechungsexponenten des Eisenglanz von Elba stimmen gut mit den Werten, die Foersterling für den Eisenglanz von Kragerö nach der Methode von Jamin berechnet hat, ebenso nicht publizierte Bestimmungen des einen von uns über das Reflexionsvermögen des Eisenglanz von Elba. Oberflächenschichten bilden sich am Eisenglanz nicht in der Weise, daß sie optisch von Einfluß wären.

1) Das an einer Kristallfläche senkrecht reflektierte Licht kann im allgemeinen elliptisch polarisiert sein (vgl. F. Pockels, Lehrbuch de Kristalloptik p. 431. 1906). Doch hier, wo Symmetrieebenen vorliegen, und die Schwingungsrichtung ‖ bzw. ⊥ zu Symmetrieachsen ist, muß auch das reflektierte Licht linear polarisiert sein.

2) P. Glan, Wied. Ann. 7. p. 652. 1879.

3) C. Foersterling, Beilagebd. d. N. J. f. Min. 25. p 344. 1907.

4) Vgl. *Analysen* u. *Messungen* J. Koenigsberger u. O. Reichenheim, N. J. f. Min. 2. p. 20. 1906. Es ist vielleicht von Interesse darauf aufmerksam zu machen, daß der *Eisenglanz* der *Peder Ankersgrube* auf Langö bei Kragerö jetzt elastisch von W. Voigt, optisch von Foersterling, thermoelektrisch und auf seine Ausdehnung von Bäckström, elektrisch und chemisch von Reichenheim u. Koenigsberger durchuntersucht ist.

Manganit von Ilefeld.

λ'	Δ_c	Δ_a
600	0,5	0,51
570	0,51	0,51
550	0,55	0,52
530	0,56	0,54
500	0,58	0,55

Die Fläche war aus einem Manganitkristall ‖ der c-Achse und angenähert ‖ b-Achse geschliffen. Der mit Δ_c bezeichnete Phasensprung entspricht der Schwingung des elektrischen Vektors parallel zur c-Achse.

§ 6. Antimonglanz von Shikoku (Japan).

Diese Substanz ist zu weich, als daß man ebene Flächen anschleifen könnte, andererseits sind die Spaltflächen meist gekrümmt oder geknickt, so daß man keine Glasplatten darauf pressen kann, um eine keilförmige Luftschicht zu erhalten. Daher wurden die Flächen mit einer dünnen Gelatineschicht überzogen, und zwar sofort nach dem Herstellen der Oberfläche. Hierdurch wird auch die Bildung der Oberflächenschicht, die am Antimonglanz so leicht auftritt und die eine dünne Haut von Antimonhydroxyd sein dürfte, verhindert.

Ein Nachteil ist, daß die Schichtdicke der Gelatine etwas vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft abhängt; auf den Brechungsindex hat das dagegen keinen merkbaren Einfluß. Die Methode der Totalreflexion ergab:

λ	n
670	1,5358
589	1,5412
546	1,5433
436	1,5575

Die Übereinstimmung von n_D mit der Angabe von H. Walbott (Wied. Ann. **68**. p. 473. 1899) zeigt, daß Gelatine für viele Zwecke ein genügend definiertes Material ist.

Die Formeln zur Berechnung (den Phasensprung als Verzögerung genommen) lauten:

$$1/2\,\lambda_\mu - \Delta'\,\lambda_\mu + 2\,d\,n_\mu = \lambda_\mu(m + \mu + 1/2)$$

und im Rot:

$$2\,d\,n_{\mu} = \lambda_{\mu}(m + \mu + {}^1/_2),$$

woraus

$$m = \frac{{}^3/_2\, n_0\, \lambda_1 - {}^1/_2\, n_1\, \lambda_0}{n_1\, \lambda_0 - \lambda_1\, n_0}$$

aus je zwei aufeinanderfolgenden Streifen berechnet. n ist der Brechungsindex der Gelatine.

Man berechnet auch hier wieder für alle Teile des Spektrums die Wellenlänge λ_{μ}', falls der Phasensprung gleich ${}^1/_2\,\lambda_{\mu}'$ wäre,

$$\lambda_{\mu}' = \frac{.\; d\, n_{\mu}}{n_2 + \mu + {}^1/_2}$$

und

$$\Delta' = \frac{{}^1/_2\,\lambda_{\mu}' - (m + \mu)(\lambda_{\mu} - \lambda_{\mu}')}{\lambda_{\mu}}.$$

λ	Elektrischer Vektor			
	‖ c-Achse	ber. nach Müller	‖ a-Achse	ber. nach Müller
656	0,50	0,495	0,50	0,486
610	0,492	0,494	0,485	0,475
589	0,485	0,487	0,469	0,474
527	0,442	0,476	0,415	0,471
510	0,432	0,472	0,400	0,468

Berechnet wurde der Phasensprung nach den Werten von n und $n\varkappa$ in der Untersuchung von E. C. Müller.[1])

Die direkt beobachteten Werte sind im Grün kleiner als die nach E. C. Müller berechneten. Die Ursache ist unseres Erachtens nur zum kleinen Teil in der Veränderlichkeit der Schichtdicke der Gelatine zu suchen. Es sei darauf hingewiesen, daß die an einer braunen Zinkblende von Ites[2]) direkt gemessene Absorption Werte ergab, die beträchtlich verschieden waren von denen, die Horn[3]) aus der Beobachtung der elliptischen Polarisation an demselben

---

1) E. C. Müller, Beilagebd. d. N. J. f. Min. 17. p. 187. 1903.

2) P. Ites, Über die Abhängigkeit der Absorption von der Farbe in krist. Körpern. Preisschrift und Dissert. Göttingen 1902—1903. p. 81.

3) G. Horn, Beiträge zur Kenntnis der Dispersion des Lichtes in absorbierenden Kristallen. Beilagebd. d. N. J. f. Min. 12. p. 307. 1898.

Material erhalten hatte. Hier sind also die Fehler in der Bestimmung von n und $n\varkappa$ in der Methode von Jamin zu suchen, die hauptsächlich durch die recht schräge Inzidenz und den dadurch verstärkten Einfluß von Politurfehlern und Oberflächenschichten bedingt sind.

§ 7. Bestimmung des Phasensprunges an Metallen und beliebigen Metallverbindungen.

Wir haben hier eine Modifikation der Methode von Wernicke und Wiener angewandt, die wohl zuerst H. Kath[1]) angegeben hat. Wir haben massive Metalle untersucht. Es hat sich aber gezeigt, daß diese Ergebnisse weitaus die ungenauesten sind, weil sie erst indirekt durch Berechnung erhalten werden, und keine der Zahlen sich direkt experimentell oder theoretisch angeben läßt. Auch war unsere Versuchsanordnung (l. c. beschrieben) nicht günstig, da uns nur ein kleiner Spektralapparat mit geringer Dispersion zur Verfügung stand, und die Beobachtung mit dem Auge vorgenommen wurde.

Die Formeln zur Berechnung lauten:

$$(1 - n)\frac{2\,d}{\lambda_n} = m + n + {}^1/_2 - \Delta_n{}',\,^{2})$$

gibt den Ort der dunklen Streifen, wobei Phasenverzögerung angesetzt ist. Unbekannt sind d, m, Δ_n; falls nun Δ_n, was ja stets der Fall, nur wenig von der Wellenlänge abhängt, also z. B. $\Delta_n = \Delta_0 + a\,.\,\lambda_n$ gesetzt werden kann, so lassen sich aus den n Gleichungen d, m, Δ_0 und a entweder nach der Methode der kleinsten Quadrate oder graphisch berechnen. Ziemlich einfach und recht brauchbar ist auch folgendes Rechenverfahren: Aus den Wellenlängen je zweier aufeinanderfolgenden Interferenzstreifen wird unter der Voraussetzung der Konstanz von Δ' die Dicke d ausgerechnet.

$$2\,d = \frac{\lambda_1\,\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}\,.$$

---

1) H. Kath, Wied. Ann. 62. p. 328. 1897. Diese Untersuchung ist dem einen von uns bei Abfassung der Inaug.-Diss. leider entgangen.

2) Man sieht leicht, daß es gleichgültig ist, ob man die Phasenverzögerung bei der Reflexion aus Glas an Luft gleich Null oder einem ganzen Multiplum von λ gleich setzt; es wird dadurch nur der experimentell ganz gleichgültige Wert von $m = m - 1$. Daher ist es auch nicht möglich zu entscheiden, ob $\Delta' = 0{,}63$ oder 1,63, 2,63 usw. ist.

Dann wird aus allen Werten von $2d$ das Mittel genommen. Hierauf wird für jede Wellenlänge $2d/\lambda_1$ berechnet, und das muß gleich $m + 1/2 - \Delta'$ sein, woraus ohne weiteres, da m eine ganze Zahl ist und Δ' ein Bruch, der Phasensprung Δ' zu ersehen ist. Hier seien nur die Mittelwerte für Platin und Eisenkies gegeben.

Platin (massiv, rein v. **Heraeus**, poliert bei C. **Zeiss**, Jena).

λ	Δ' (als Verzögerung)
640	0,650
610	0,643
589	0,657
554	0,677
520	0,640

Pyrit von V. Giuf bei Sedrun.[1]

λ	Δ' (als Verzögerung)
620	0,480
590	0,520
560	0,530
530	0,520
500	0,530

§ 8. Über den absoluten Wert des Phasensprunges.

Wie oben gezeigt wurde, ergeben einwandsfreie Messungen, daß der Phasensprung der elektrischen Kraft bei senkrechter Inzidenz an Gold und Platin einer Verzögerung von mehr als $0{,}5\,\lambda$ und weniger als $0{,}75\,\lambda$, oder einer Beschleunigung von mehr als 0,25 und weniger $0{,}5\,\lambda$ entsprechen muß. Praktisch ist es für das optische Verhalten der Metalle in jeder Hinsicht gleichgültig, ob die Phasendifferenz durch eine Verzögerung oder Beschleunigung bewirkt ist, und wäre auch theoretisch aus der Intensität oder Form der reflektierten Wellen nicht zu erschließen.

Gleichwohl haben die meisten Forscher angenommen, daß die Frage experimentell wie theoretisch entschieden werden könnte und zwar durch Beobachtung des Phasensprunges bei kontinuierlich abnehmender Dicke der Metallschicht. Wir wollen als Beispiel die Beobachtung und Versuchsanordnung von P. Drude[2]) wählen. Ein keilförmiges Blättchen war unten teilweise mit einer ebenfalls keilförmigen Silberschicht belegt. Die Verschiebung der Interferenzstreifen, und zwar der Mitte

1) Dieser Pyrit ist auf seine Absorption im Ultrarot (Physik. Zeitschr. 4. p. 495. 1903) und auf seine elektrische Leitfähigkeit (Physik. Zeitschr. 7. p. 570. 1906) untersucht.

2) P. Drude, Wied. Ann. 50. p. 595. 1893; 51. p. 77. 1894.

der dunklen Streifen, des aus Glas an Silber ⊥ reflektierten Lichtes gegen die Streifen des aus Glas an Luft reflektierten Lichtes wurde gemessen. Diese Verschiebung nimmt von 0 bis auf $^3/_4\,\lambda$ zu und zwar im Sinne einer Verzögerung. Wenn wir zunächst von Oberflächenschichten absehen, so würde nach Drude, Wernicke und Wiener folgen, daß der Phasensprung bei der Reflexion aus Luft an Glas einer Verzögerung von $^3/_4\,\lambda$ gleichkommt. Dasselbe hatte schon früher nach einer andern Methode O. Wiener[1]) gefunden. Bald darauf aber zeigte W. Wernicke[2]), daß eine Silberschicht in einer Flüssigkeit einen Phasensprung zeigt, der mit zunehmender Dicke des Silbers von 0 bis $^1/_4\,\lambda$ und zwar im Sinne einer Beschleunigung wächst. Sowohl Drude wie Wiener haben durch diesen Versuch und hauptsächlich wohl durch die Ergebnisse der von P. Drude aufgestellten Theorie[3]) bewogen, den von Wernicke gefundenen absoluten Wert für normal erachtet, und dagegen die Verzögerung von $^3/_4\,\lambda$ auf Einfluß von Oberflächenschichten zwischen Glas und Silber geschoben.

Silber ist aber überhaupt, auch in Luft, ein *ungeeignetes* Material, weil abgesehen von der an jedem Metall adhärierenden, optisch aber nur wenig wirksamen Wasserhaut die Oberfläche sich stets allmählich in Oxyd oder Sulfid verwandelt. Oberflächenschichten wären daher bei Silber wohl zu erwarten. Dies, sowie die Vernachlässigung der Dicke der Silberschicht bzw. der in ihr stattfindenden vielfachen Reflexionen mag eine der Ursachen in der Diskrepanz der verschiedenen Wellenlängenbestimmungen mit dem Interferentialapparat von Fabry und Perot sein. Doch bei näherer Prüfung der Theorie von P. Drude ist uns ein Bedenken aufgestoßen, das wir hier mitteilen. Die von P. Drude aus seiner früheren Untersuchung übernommenen Formeln sind durch Spezialisierung der von W. Voigt[4]) entwickelten allgemeinen Gleichungen entstanden und enthalten die Annahme, daß in der absorbierenden Schicht mehrfach reflektierte Wellen vernachlässigt werden. Dies ist offenbar auch noch bei recht geringer Dicke der Metalle zulässig, ist aber unseres Erachtens

1) O. Wiener, Wied. Ann. **31.** p. 629. 1887.
2) W. Wernicke, Wied. Ann. **51.** p. 448. 1894.
3) P. Drude, Wied. Ann. **51.** p. 77. 1894; **43.** p. 126. 1891.
4) W. Voigt, Wied. Ann. **25.** p. 95. 1885; **35.** p. 76. 1888.

nicht mehr richtig, wenn man zur Dicke 0 den Übergang suchen will. Wie man sich aus der Durchrechnung des Beispieles an durchsichtigen Medien leicht überzeugen kann, ist in diesem Fall Kontinuität nur bei Berücksichtigung aller reflektierten Wellen zu erhalten. Bei größerer Schichtdicke können auch bei durchsichtigen Substanzen die mehrfach reflektierten Wellen vernachlässigt werden. Es kann aber auch die Theorie von Drude den Sinn, in welchem der Phasensprung sich ändert, kaum richtig angeben, weil nach unseren Messungen für die Dicke, bei welcher die Änderung merklich anfängt, Platin- wie Goldschichten bereits durchsichtig sind. In einer Schicht von 30 $\mu\mu$ Dicke werden etwa 10 Proz. des durchgehenden Lichtes durchgelassen. Die Theorie müßte daher wohl allgemeiner gehalten werden und etwa an die Darlegungen von O. Walker[1]) und an die von P. Drude[2]) in der Physik des Äthers für Hertzsche Wellen aufgestellten Grundformeln anknüpfen. Theoretisch liegt also unseres Erachtens kein Grund vor, die Werte, die Wernicke gefunden hat, als normale zu bezeichnen. Wir sind im Gegenteil für Gold und Platin wenigstens auf Grund sorgfältiger Versuche zur Ansicht gelangt, daß eine Verzögerung von $^3/_4\,\lambda$ normal ist.

Eine große Bedeutung wird vielfach den Bögen zugeschrieben, die bei der Spektrometermethode die dunklen Interferenzstreifen am Glas mit dem entsprechenden am Silber verbinden. Auch wir fanden wie Wernicke, daß die Bögen sowohl nach Rot wie nach Violett hin vorhanden sind und bemerkten in Übereinstimmung mit Kath, daß im Rot der Zusammenhang nach dem Roten, im Violett der entgegengesetzte besser hervortrat. Wir glauben aber nicht, daß hieraus irgendwelche Schlüsse über die allmähliche Änderung des Phasensprunges gezogen werden können. Die Grenze da, wo der Gold- oder Platinbelag weggewischt wurde, ist keine keilförmige kontinuierliche, sondern eine diskontinuierliche; manchmal sind auch ganz schmale Streifen Metall neben der Grenze noch stehen geblieben. Wir glauben, daß die Erscheinung durch die *Beugung* bedingt ist.

Unsere Versuche wurden in verschiedener Art angestellt.

1) O. Walker, Ann. d. Phys. 10. p. 195. 1903.

2) P. Drude, Physik des Äthers p. 580. 1894.

Glasplatten wurden mit keilförmigen Platin- und Goldschichten überzogen.[1])

Bei Platin hatte die dünnste Stelle des Keiles dieselbe Farbe (nicht Lichtintensität) wie die dickste; die *Verzögerung*[2]) nahm von 0 auf 0,64 λ zu, wenn man die Interferenzen im Glas beobachtete.

Der Goldkeil war an der dünnsten Stelle rein violett und ging allmählich in blaugrün über; die *Verzögerung* wuchs von 0 auf 0,58 λ.

Da aber auf diese Anordnung der Einwand von Wernicke zutreffen könnte, daß die erste auf Glas sich bildende Schicht nicht reines Metall, sondern irgend eine Verbindung desselben ist, was auf die Ausscheidung des Platins aus der Roesslerschen Lösung bei Rotglut vielleicht auch zutreffen könnte, so haben wir die Anordnung verwandt, mit der Wernicke den „normalen Phasensprung" fand. Ein dickes Spiegelglas mit sehr schönem Platinkeil wurde ausgesucht; auf dieses wurde ein Prisma mit kleinem spitzen Winkel (etwa 5°) in der durch nachstehende Zeichnung erläuterten Weise aufgekittet. Aus dem Platinkeil waren mit dem Messer einige breitere Streifen herausgenommen worden, so daß parallel der Längskante des Keiles Platin verschiedener Dicke scharf an Glas grenzte.

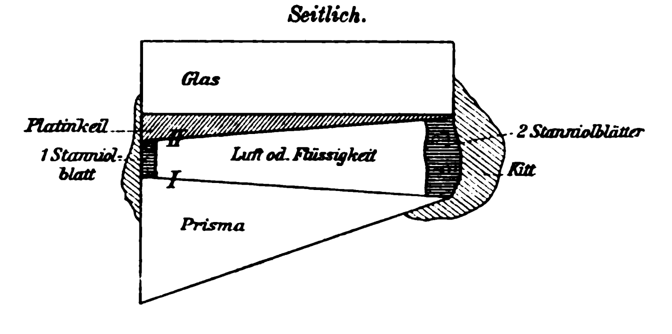
In den keilförmigen Zwischenraum mußte eine geeignete Flüssigkeit gebracht werden. Es ist schwierig, eine solche zu finden; denn es ist starke Reflexion an der Grenze I erforderlich, damit nicht die Reflexion II zu sehr überwiegt und dadurch die Interferenzen nicht wahrnehmbar werden. Deshalb mußte die Flüssigkeit recht hohen Brechungsindex haben; wenn sie dabei auch noch ein wenig absorbierte, so war das nur günstig. In Methylenjodid wurde Schwefel und Jod aufgelöst; die Lösung in den Zwischenraum gebracht, und dann wurde sofort mit Wasserglas ringsum zugekittet, um die Verdunstung zu verhindern. Auf diese Art erhält man sehr schöne Interferenzstreifen. Die Verschiebung dieser gegeneinander wurde im Na-Licht gemessen, und an einzelnen markierten Stellen

1) Man erreicht dies, indem man die Platte vor dem völligen Eintrocknen der Platinlösung etwas schräg stellt.

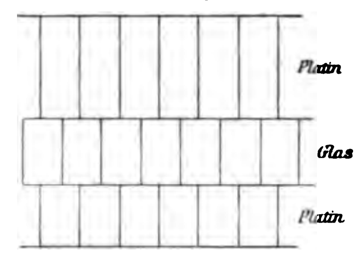
2) Die Streifen am Platin waren gegen die an Luft nach dem dünneren Keilende hin verschoben.

später nach der Methode von Sharp die Dicke des Platinkeiles festgestellt. Die Messungen geben folgende Resultate,

Seitlich.



Die Interferenzstreifen *von oben* gesehen.
Die Lage des Pt und der Flüssigkeit ist dieselbe wie oben.



die in Bruchteilen von Wellenlängen des Natriumlichtes ausgedrückt sind. Die Verzögerungen sind +, die Beschleunigungen — bezeichnet.

Was unter korrigiertem Phasensprung verstanden ist, soll gleich im folgenden erörtert werden.

Phasensprung beobachtet	Phasensprung korrigiert	Doppelte Dicke direkt gemessen
+0,30	+0,38	0,03
+0,40	+0,46	0,06
+0,50	+0,60	0,10
+0,51	—	—
+0,49	+0,61	0,12
+0,45	+0,60	0,15
+0,25	+0,60	0,35
+0,15	+0,60	0,45
+0,00	+0,65	0,65
−0,10	+0,60	0,70

Der Phasensprung von Platin an der Flüssigkeit mit $n = 1{,}9$ sollte etwa 0,61 bis 0,62 betragen.

Wie man sieht, ist der Platinkeil nicht unendlich dünn; es ist daher von vornherein ein scheinbarer Phasensprung vorhanden. Zu diesem Phasensprung *addiert sich stets die doppelte Dicke der Schicht*, die direkt gemessen wurde. Das hatte Wernicke vielleicht übersehen; er gibt die Enddicke des Keiles auf 0,003 μ an[1]), demnach würde die Korrektion im Gelb etwa 0,05 λ betragen müssen. Jedenfalls gab uns auch ein *zweiter Platinkeil* dasselbe Resultat:

Zunahme des scheinbaren Phasensprunges von 0,25 auf 0,50 im Sinne einer Verzögerung.

Hier wurde jedoch die Dicke nicht nach dem mühsamen Verfahren von Sharp gemessen; deshalb sind die Zahlen nicht angegeben.

An *Gold* und *Platin* haben wir außerdem noch in derselben Weise Messungen gemacht, aber nicht als Zwischenschicht eine Flüssigkeit, sondern was experimentell wesentlich einfacher, Luft gewählt. Man beobachtet dann, daß die Interferenzstreifen am Platin ebenfalls im Sinne einer Verzögerung gegen die am Glas verschoben sind.

Die Verzögerung nimmt vom Werte 0 an der dünnsten Stelle des Platinkeiles zu bis etwa auf 0,7 λ im Sinne einer Verzögerung relativ zu Glas (Verschiebung nach dem dünnen Ende des Luftkeiles). Da die Dicke des Platinkeiles an dieser Stelle etwa 0,15 bis 0,2 λ ist, so ist die *gesamte um die doppelte Dicke vermehrte korrigierte Verzögerung relativ zu Glas in Luft ca. 1,05 λ.* Bei der Reflexion an demselben Platinkeil in der Flüssigkeit (vgl. oben) beträgt die Phasensprungdifferenz an der dünnsten Stelle bereits etwa 0,2 λ und wird der Normalwert früher erreicht. Eine Erklärung dafür können erst die streng behandelten Grenzbedingungen geben. Kombinieren wir die Resultate der Beobachtungen in Methylenjodid (I) und in Luft (II), so folgt:

Aus I ergibt sich, daß der Phasensprung für senkrechte Reflexion aus dem durchsichtigen Medium an Metall entweder

1) Diese Dicke ist *auffallend gering*; der Grenzwert des Phasensprunges, d. i. die erste merkbare Änderung, an Silber tritt nach Drude schon bei etwa 0,1 λ Dicke ein, wo die Korrektion also 0,2 λ betragen würde.

$-0{,}4\,\lambda$[1]), $+0{,}6\,\lambda$, $+1{,}6\,\lambda$ ist, je nachdem der Phasensprung für Reflexion aus stärker brechender Flüssigkeit an Glas gleich $-1\,\lambda$, 0, $+1\,\lambda$ gesetzt wird.

Da der Phasensprung für Reflexion aus Luft an Glas gleich $-\frac{1}{2}\,\lambda$ oder $+\frac{1}{2}\,\lambda$ ist, so wären folgende Werte für Versuch II möglich:

1. Kombination von $-0{,}4\,\lambda$ mit $-0{,}5\,\lambda$ gäbe eine relative Verzögerung von $+0{,}1\,\lambda$.
2. $-0{,}4\,\lambda$ mit $+0{,}5\,\lambda$ gäbe Beschleunigung gleich $-0{,}9\,\lambda$.
3. $+0{,}6\,\lambda$ und $-0{,}5\,\lambda$ gäbe $+1{,}1\,\lambda$.
4. $+0{,}6\,\lambda$ und $+0{,}5\,\lambda = +0{,}1\,\lambda$.
5. $+1{,}6\,\lambda$ und $-0{,}5\,\lambda = +2{,}1\,\lambda$.
6. $+1{,}6\,\lambda$ und $+0{,}5\,\lambda = +1{,}1\,\lambda$.

Der Versuch II ergab aber eine Verzögerung von etwa $1{,}05\,\lambda$, also sind nur Fall 3 und 6 möglich.

Entweder ist also bei der Reflexion aus durchsichtigem Medium an Metall die Verzögerung $+0{,}6\,\lambda$, aus Luft an Glas die Beschleunigung $0{,}5\,\lambda$, und aus Glas an Luft gleich $0\,\lambda$.

Oder im ersten Fall eine Verzögerung von $1{,}6\,\lambda$, im zweiten Verzögerung von $0{,}5\,\lambda$ und im dritten Verzögerung von $1\,\lambda$.

Im folgenden soll theoretisch erörtert werden, was das Ergebnis dieser Versuche eigentlich bedeutet.

§ 9. Theoretische Folgerungen über den absoluten Wert des Phasensprunges bei senkrechter Reflexion.

Die elektromagnetische Lichttheorie ergibt[2]), daß für den elektrischen Vektor bei der senkrechten Reflexion des Lichtes aus dem durchsichtigen schwächer brechenden Medium (z. B. Luft) am durchsichtigen stärker brechenden (z. B. Glas) ein Phasensprung von $\pm 0{,}5\,\lambda$ auftritt, gerade so, wie in der elastischen Lichttheorie für den Fresnelschen Vektor, bei der Reflexion aus Glas an Luft dagegen $0\,\lambda$ oder $\pm 1\,\lambda$. Bei der

1) Die Verzögerungen sind positiv, die Beschleunigungen negativ bezeichnet.

2) Vgl. z. B. die Darstellung von P. Drude in Winkelmanns Handbuch d. Phys. **6.** (Optik) p. 1248 u. 1301. Leipzig 1906.

senkrechten Reflexion des Lichtes aus einem durchsichtigen Medium an einem stark absorbierenden ist der Phasensprung

$$\Delta'.\lambda = \frac{\Delta}{2\pi}\cdot\lambda$$

für den elektrischen Vektor durch die Formel (I)

$$\operatorname{tg}\Delta_{s=p} = + \frac{2\nu\varkappa}{\nu^2(1+\varkappa^2)-1}$$

gegeben.

Es seien zunächst einige Betrachtungen über *den absoluten Betrag*, den die rechte Seite der Gleichung annehmen kann, beigefügt. Nach den Angaben von Drude[1]) soll für die in der Natur vorkommenden Metalle bei der Reflexion Luft–Metall $2n\varkappa/n^2 + n^2\varkappa^2 - 1$ nicht größer als 1 werden. Der Phasensprung als Verzögerung aufgefaßt, wäre also zwischen $^1/_2\,\lambda$ ($\operatorname{tg}\Delta = 0$) und $^5/_8\,\lambda$ ($\operatorname{tg}\Delta = +1$) gelegen.

Es sei nun in der Formel $n = 1$ gesetzt *(was für Gold in blau nahe zutrifft)*, dann erhält man $\operatorname{tg}\Delta = +2/\varkappa$; für $\varkappa < 2$ ist $\operatorname{tg}\Delta > +1$; für $\varkappa = 0$ wird $\operatorname{tg}\Delta = +\infty$, $\Delta = {}^3/_4\,\lambda$.

Δ scheint also recht wohl in einzelnen Fällen Werte annehmen zu können, die größer sind als $^5/_8\,\lambda$. Dies gilt noch mehr bei der Reflexion Glas–Metall. Hier lautet die Formel:

$$\operatorname{tg}\Delta = -\frac{2n\varkappa . n'}{n^2 + n^2\varkappa^2 - n'^2}.$$

Setzt man $n = 1$, $n' = 1{,}5$, so ist

$$\operatorname{tg}\Delta = -\frac{3}{\varkappa - 1{,}25 : \varkappa}.$$

Ist $\varkappa$ beispielsweise gleich 1,2 (was wieder für Gold in blau nahe realisiert ist), so erhält man

$$tg\,\Delta = +2{,}64,$$
$$\Delta = +0{,}692\,.\,\lambda.$$

Die von uns an Pt und Au gemessenen Werte, die bis $+0{,}7\,.\,\lambda$ gehen, scheinen also Berechtigung zu haben.

Aus der Ableitung der Formel (I) folgt, daß ein positiver Wert von Δ eine Phasenverzögerung, ein negativer eine Phasenbeschleunigung darstellt.

1) P. Drude, Winkelmanns Handb. d. Physik p. 1309. 1906.

I. Nehmen wir zunächst senkrechte Reflexion aus einem schwächer brechenden Medium von n_0 an einem stärker brechenden Medium von n an, dessen $\varkappa$ variiert werden kann. $\nu = n/n_0$, also > 1, demnach $\operatorname{tg} \Delta$ stets positiv. Wenn $\varkappa$ nahe gleich 0, so $\operatorname{tg} \Delta = 0$, $\Delta = \pm \pi$, $\Delta' = \pm 0,5$, weil für den elektrischen Vektor der Phasensprung gleich $\pm {}^1/_2 \lambda$ beträgt. Wenn jetzt $\varkappa$ wächst, so bleibt $\operatorname{tg} \Delta$ stets positiv, der Winkel Δ muß also aus Kontinuitätsgründen zwischen π und ${}^3/_2 \pi$ liegen, die Verzögerung Δ' also: $0,5 < \Delta' < 0,75$.

Ganz analog gilt für die Beschleunigung $-\Delta$; $\operatorname{tg}(-\Delta)$ muß zwischen 0 und $+\infty$ liegen, also die Beschleunigung $-\Delta$ zwischen $-\pi$ und $-\pi/2$, und $-0,5 < -\Delta' < -0,25$.

Dies ist z. B. der Fall bei der Untersuchung von Eisenglanz usw. nach der Methode p. 773; hier ist $\nu > 1$ und $\varkappa$ nimmt vom Rot bis zum Violett zu.

II. Wir betrachten jetzt den Fall, daß $\nu < 1$ ist, also z. B. Reflexion aus Glas an Luft oder aus Glas an Silber.

Zunächst ist für $\varkappa$ nahe 0, $\operatorname{tg} \Delta = 0$, $\Delta = 0$ oder $\pm 2\pi$, weil wir wissen, daß in diesem Fall für den elektrischen Vektor der Phasensprung einer geraden Anzahl von Wellenlängen gleich ist. Wenn jetzt $\varkappa$ allmählich wächst, so wird der Ausdruck zunächst negativ, bis $\nu^2 \varkappa^2 = 1 - \nu^2$ ist, dann wird $\operatorname{tg} \Delta = -\infty$, springt für einen etwas größeren Wert von $\varkappa$ auf $+\infty$, und wird schließlich maximal gleich 0; in diesem Fall muß also die Verzögerung von 2π durch ${}^3/_2 \pi$ auf π, also auch hier für stark absorbierende Substanzen $0,5 < \Delta' < 0,75$, oder ganz analog eine Beschleunigung Δ', die zwischen -0 und $-0,5$, für stark absorbierende Medien $-0,25 > \Delta' > -0,5$.

III. Wir nehmen jetzt $\varkappa$ sehr groß an, und lassen ν von einem Wert größer als 1 zu einem Wert kleiner als 1 variieren. Es wird dann $\operatorname{tg} \Delta$, wie man sofort sieht, sich nur wenig ändern. Wenn also z. B. erst Platin an Glas grenzt und allmählich in Gold übergeht, so bleibt die Verzögerung $0,5 < \Delta' < 0,75$ bzw. die Beschleunigung $-0,5 < -\Delta' < -0,25$.

IV. Wenn $\varkappa$ sehr klein, und ν ist erst > 1, so ist $\operatorname{tg} \Delta = 0$ und $\Delta' = \pm 0,5$. Wenn ν allmählich gleich 1 wird, so ist $\operatorname{tg} \Delta = 2/n\varkappa$ positiv sehr groß; wenn ν etwas kleiner als 1 wird, und $1 - \nu^2 = 2\nu^2\varkappa^2$, so ist $\operatorname{tg} \Delta = -\infty$ und wird dann rasch über negative Werte gleich 0. Also für $\nu > 1$ muß

$\Delta' = +0,5$ sein für $\nu = 1 = +0,75$, für $\nu < 1 = +1$, während die Beschleunigung $-\Delta'$ von $-0,5$ über $-0,25$ zu 0 geht.

Die obigen Betrachtungen zeigen aber nur, wie der Phasensprung sich unter den angegebenen Bedingungen, Variation von ν oder $\varkappa$ in der Substanz selbst, ändert. Wenn, wie bei den oben angegebenen Versuchen, die Dicke einer Substanz sich allmählich ändert, so ergibt das ganz andere Übergänge.

Über die absolute Größe des Phasensprunges kann uns weder das Experiment noch die Theorie völligen Aufschluß geben aus dem Grunde, weil die Frage danach keinen Sinn hat. Es ist für alle Berechnungen vollkommen genügend, innerhalb des Intervalles von 0 bis 2π bzw. 0 bis 1λ den Wert des Phasensprunges zu kennen.[1] Man kann beliebig ganze Multipla von 2π addieren oder subtrahieren, also statt der Verzögerung $+\,^3/_2\,\lambda$ die Beschleunigung $-\,^1/_2\,\pi$ setzen. Es genügt, um dies graphisch auszudrücken, den Ort auf dem Kreis zu kennen. Der Übergang von einem Punkt zu einem anderen kann dann je nach der Versuchsanordnung im Sinne des Uhrzeigers oder entgegengeset dazu erfolgen.

§ 10. Die gelbe Farbe der dünnsten Oxyd- und Oberflächenhäute auf Metallen.

Wenn auf einem Metall wie Platin, Eisen, Nickel usw. eine äußerst dünne Niederschlagshaut entsteht, oder z. B. elektrolytisch abgeschieden wird, so ist stets die Farbe des von der Haut überzogenen Metalles etwas gelblicher als die freie Oberfläche, und das tritt mit zunehmender Dicke der Schicht stärker hervor. Vielfach findet man in der Literatur, daß diese gelbe Farbe ohne weiteres als die Interferenzfarbe gelbweiß erster Ordnung gedeutet wird, die also in Luft einer Schichtdicke von etwa 135 $\mu\mu$ entsprechen würde. Das ist aber nicht zutreffend; wir konnten uns durch Versuche (Niederschlagen von Bleisuperoxyd in genau bekannter Menge[2]) davon

---

1) Natürlich muß man im Lauf derselben Rechnung die Bezeichnungen beibehalten, da bei Annahme einer Beschleunigung an Stelle einer Verzögerung die Ordnungszahl der Interferenzen sich um eine Einheit ändert.

2) Vgl. J. Koenigsberger u. W. Müller, Physik. Zeitschr. **6**. p. 849. 1905.

überzeugen, daß der gelbliche Ton schon bei einer Dicke von etwa 5—10 $\mu\mu$ vorhanden ist.

Das läßt sich leicht aus der Dispersion des Phasensprunges erklären. Sehen wir zunächst von mehrfachen Reflexionen ab, und nennen wir die an der Grenze Luft–Oxyd reflektierte Intensität J_1, die am Metall reflektierte J_2, so können wir J_2 zerlegen in $J_1' + J_2'$, wobei J_1' so groß wie J_1 ist. Der Gangunterschied von J_1 und J_1' beträgt $2dn - {}^1/_2\lambda + \Delta'\lambda$ für den elektrischen Vektor, worin Δ' der Phasensprung ist. Die Dicke $2d$ ist etwa $15\,\mu\mu = 0{,}03\,\lambda$ (mittlerer Wellenlänge). Der Gangunterschied ist also für Platin im Gelb etwa gleich $0{,}16\,\lambda$, im Blau etwa gleich $0{,}23\,\lambda$; *es wird also weniger Blau als Gelb reflektiert*, daher die gelbe Farbe. Dies macht sich natürlich mit zunehmender Dicke um so stärker geltend, wie sich leicht zeigen läßt, wenn man die Werte in die bekannten Intensitätsformeln einsetzt, weil bei Annäherung an ${}^1/_2\lambda$ ein kleiner hinzukommender Gangunterschied viel größere Intensitätsunterschiede bewirkt; außerdem werden aber $J_1 + J_1'$, die sich über J_2' superponieren, viel intensiver, weil die Reflexion der dünnen Schicht mit steigender Dicke wächst und erst etwa bei 30 $\mu\mu$ Dicke ihren normalen Wert erreicht.

Zusammenfassung.

1. Es wurde der Phasensprung für senkrechte Inzidenz von Licht der Quecksilberbogenlampe bei der Reflexion aus Glas an Platin und Gold gemessen. *Derselbe ist für Schichten, die dicker als 50 $\mu\mu$ sind, derselbe wie für massives Platin.* Die zusammenhängenden, abziehbaren Gold- und Silberschichten, die aus Roesslerscher Lösung entstehen, haben also optisch die Eigenschaften massiven Platins.

2. *Unter etwa 50 $\mu\mu$ Schichtdichte* ist für Gold und Platin *die Verzögerung kleiner, die Beschleunigung größer als die an stärkeren Schichten.*

3. Die verschiedene Farbe dünner Goldschichten ist zum Teil auf Bildung chemischer Verbindungen zurückzuführen.

3. Für Substanzen, die im äußersten Rot durchlässig sind, kann der Phasensprung aus den Interferenzstreifen im Spektrum des reflektierten Lichtes bequem bestimmt werden. Die Methode wurde auf *Eisenglanz*, *Manganit* und *Antimonglanz* angewandt.

5. Die für ganz undurchlässige massive Substanzen ausgedachte Methode von H. Kath wurde auf *Pyrit* angewandt.

6. Der Phasensprung bei der Reflexion aus Glas an Platin und Gold nimmt mit *zunehmender Schichtdicke* dieser Metalle im *Sinne einer Verzögerung von 0 auf 0,6 λ zu* verglichen mit dem an Luft. Der Phasensprung bei der Reflexion aus einer stark brechenden Flüssigkeit an Platin nimmt verglichen mit der Reflexion an schwächer brechendem Glas im *Sinne einer Verzögerung von 0,6* zu, ebenso bei der Reflexion aus Luft im Sinne einer *Verzögerung*. Daß die Theorie von P. Drude eine Zunahme im Sinne einer Beschleunigung ergibt, liegt unseres Erachtens vielleicht an einer nicht ganz strengen Vernachlässigung. Wir haben darzulegen versucht, daß der absolute Wert des Phasensprunges nur im Bereich von 0 bis 2π bestimmt sein kann, daß man aber jedes ganze Multiplum von 2π addieren und subtrahieren kann, und daß es ganz gleichgültig ist, ob man für Platin eine Verzögerung von 0,6 λ oder eine Beschleunigung von 0,4 λ annimmt. Je nach den Bedingungen des physikalischen Experimentes kann der kontinuierliche Übergang von einem Wert des Phasensprunges zu einem anderen im Sinne einer Verzögerung oder aber einer Beschleunigung erfolgen. Will man jedoch, nach dem Vorgange von Wernicke, Wiener und Drude, den *Übergang aus unendlich dünner Schicht bis zur Grenzdicke* als den *absoluten Wert des Phasensprunges* bestimmend ansehen, so muß dieser nach unseren Versuchen als *Verzögerung* gedeutet werden.

7. Die gelbe Färbung der dünnsten Oberflächenhäute (unter 20 $\mu\mu$ Dicke) auf vielen Metallen beruht auf der Dispersion des Phasensprunges dieser Metalle.

Freiburg i. B., Physikal. Institut.

(Eingegangen 10. Juni 1908.)

---

6. *Die Gesetze der Temperaturstrahlung und die Intensitätsverteilung im Spektrum der Quecksilberlampe;*
von A. Pflüger.

---

1. Die Bestrebungen zur Schaffung eines brauchbaren Molekülmodelles machen quantitative Messungen in Linien- und Bandenspektren dringend wünschenswert. Zu dieser Frage einen Beitrag zu liefern ist der Zweck der nachfolgenden Untersuchungen, deren Veröffentlichung ich, durch andere Umstände an ihrer raschen Weiterführung verhindert, nicht länger hinausschieben möchte.

Man findet die experimentelle Literatur bis zum Jahre 1903 in einer Arbeit von K. Langenbach[1]) verzeichnet, der die Intensitätsverhältnisse der Spektren leuchtender Gase in Geisslerröhren photometrisch untersucht und wahrscheinlich gemacht hat, daß sich das Intensitätsmaximum wie bei der Temperaturstrahlung mit wachsender Belastung der Röhren (wachsender Temperatur) nach dem Violett verschiebt. Außer diesen und den in der gegenwärtigen Abhandlung erwähnten sind mir nur die Arbeiten von Vaillant[2]) und Castelli[3]) bekannt geworden.

Photometrische Messungen beschränken sich auf das Gebiet des sichtbaren Spektrums und bedürfen der Beziehung auf ein Spektrum bekannter Energieverteilung. Entschieden vorzuziehen ist ihnen die Benutzung der Thermosäule oder des Bolometers, die innerhalb der vorläufig anzustrebenden Genauigkeitsgrenze direkt vergleichbare Werte auch für die unsichtbaren Spektralgebiete liefern. Sie haben gegenüber photometrischen Beobachtungen den Nachteil geringer Empfindlichkeit und bedürfen darum starker Lichtquellen. Messungen an

---

1) K. Langenbach, Ann. d. Phys. **10**. p. 789. 1903.
2) P. Vaillant, Compt. rend. **142**. p. 81. 1906.
3) E. Castelli, Phil. Mag. **14**. p. 784. 1907.

gewöhnlichen Geisslerröhren sind mit ihnen nicht ausführbar und man ist beschränkt auf solche Spektra, die sich in großer Intensität herstellen lassen.

Als solche kommen zunächst die Funkenspektra der Metalle in Betracht. Ich habe gezeigt[1]), daß diese ein Maximum der Intensität im äußersten Ultraviolett besitzen und daß auch die stärkeren Linien in anderen Teilen des Spektrums ausreichen, um Messungen mit der Thermosäule zu gestatten. Unzweifelhaft deutet das starke ultraviolette Maximum auf interessante Gesetzmäßigkeiten hin, die zu untersuchen eine wichtige Aufgabe wäre. Indessen gehören dazu größere Mittel als diejenigen des hiesigen Instituts. Denn es kommt offenbar darauf an, die Erzeugung der Funken unter ganz einfachen experimentellen Bedingungen vorzunehmen. Die gewöhnliche Methode mittels Induktorium und Kapazität führt zu unübersichtlichen und verwickelten elektrischen Verhältnissen, deren Entwirrung wieder komplizierte Hilfsapparate und entsprechende Versuchsfehler bedeutet, — Fehler, die im Verein mit den Übelständen des zur Thermosäule gehörigen hochempfindlichen Galvanometers keine zuverlässigen und reinlichen Messungen gestatten würden. Nur eine Gleichstromquelle von sehr hoher Spannung kann hier in Frage kommen, die aber im hiesigen Institut nicht zur Verfügung steht.

Nun besitzen wir mit der Heraeusschen Quecksilberlampe ein verhältnismäßig einfach gebautes Spektrum von sehr hoher Intensität. Ihre Konstanz, auf die es bei ausgedehnten Messungen ankommt, ist befriedigend und die äußeren Bedingungen, unter denen sie brennt, lassen sich leicht reproduzieren. In der Tat haben die Herren Küch und Retschinsky[2]) durch sorgfältige Vergleichung photometrischer Aufnahmen des Spektrums eine Reihe interessanter Gesetzmäßigkeiten aufgefunden. Diese Resultate waren nunmehr quantitativ nachzuprüfen und auf meine Bitte hat mir die Firma W. C. Heraeus in liebenswürdigster Weise die benutzten für den speziellen Zweck gebauten Quarzlampen überlassen. Ich spreche der

1) A. Pflüger, Ann. d. Phys. 13. p. 890. 1904.

2) R. Küch u. T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 20. p. 563. 1906; 22. p. 595 u. 852. 1907.

Firma und den Herren Küch und Retschinsky auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

2. Zum Verständnis des folgenden ist es wünschenswert, die Besonderheiten der Quarz-Quecksilberlampe und die Ergebnisse der genannten Forscher kurz anzuführen.

Die elektrische Charakteristik der Lampe ist abhängig von der aus den Elektroden entwickelten Dampfmenge, und diese von der Kühlung der Elektroden. Schaltet man Vorschaltwiderstand aus, so kann man durch *starke* Kühlung (Luftstrom oder Wasserspülung) bewirken, daß Dampfdruck und Klemmenspannung konstant bleiben und nur die Stromstärke wächst. Umgekehrt wachsen Dampfdruck und Spannung stark, die Stromstärke bleibt konstant, wenn man die Kühlung entsprechend schwächer wählt. In beiden Fällen steigt mit wachsender Wattbelastung die Temperatur zu sehr hohen Werten an. Sorgt man für gleichmäßige Kühlung, so kann man die Lampe stundenlang bei beliebig gewählter Stromstärke und Spannung mit befriedigender Konstanz brennen lassen. Die Empfindlichkeit der Lampe gegen die Kühlung ist indessen sehr groß und eine vollkommene Konstanz nur sehr schwierig und selten zu erreichen.

Bei niedriger Belastung erfüllt der Lichtbogen den ganzen Querschnitt des Lampenrohres, bei hoher Belastung zieht er sich auf einen Faden von ca. 5 mm Durchmesser zusammen.

Die wesentlichsten Resultate der Strahlungsmessungen von Küch und Retschinsky sind die folgenden:

Mit wachsender Temperatur (wachsender Wattbelastung) wächst die ultraviolette Gesamtstrahlung schneller als die sichtbare (Messung mit photoelektrischem Strom).

Im kontinuierlichen Grunde des sichtbaren Spektrums wächst die Intensität kürzerer Wellen schneller als die der längeren (photometrische Messung).

Im Linienspektrum zeigen die Linien ein gruppenweise verschiedenes Anwachsen der Intensität (photometrische Messung).

Die Linien werden verschieden stark innerhalb des leuchtenden Quecksilberdampfes absorbiert und zwar ergibt sich eine deutliche Gesetzmäßigkeit, indem in allen Serien die Linien kleiner Wellenlängen weniger absorbiert werden als diejenigen großer Wellenlängen (Vergleich photographischer Aufnahmen

des aus verschieden dicken Schichten des Dampfes stammenden Spektrums).

Von nahe beieinander liegenden Linien wird die stärkere am stärksten absorbiert (Vergleich photographischer Aufnahmen; es sei schon hier bemerkt, daß dies Resultat in solcher Allgemeinheit nicht zutrifft, sondern vermutlich nur innerhalb einer Serie gilt).

Erhöht man die Belastung, so kann man das Wachstum der Intensität mit steigender Temperatur verfolgen, vorausgesetzt, daß man den Dampfdruck durch gute Kühlung konstant hält, um die Verbreiterung der Linien zu verhindern. Dann wächst die Intensität der kürzeren Wellenlängen schneller als die der langsamen (Vergleich photographischer Aufnahmen. Auch dies Resultat gilt, wie unten gezeigt werden soll, nur innerhalb einer Serie).

Schon häufig ist die Vermutung geäußert worden, daß die bekannten Strahlungsgesetze bis zu einem gewissen Grade auch bei Linienspektren zutreffen, wenn man nur Linien derselben Serie miteinander vergleicht. Zu weitertragenden Schlüssen bedarf es indessen ausreichenden Beobachtungsmateriales, mit dessen Beschaffung die nachfolgenden Untersuchungen einen Anfang machen. Es gilt, bei verschiedenen Belastungen (Temperaturen) der Lampe die Intensität und Absorption verschiedener Linien miteinander zu vergleichen.

Die Versuchsanordnung.

3. Die benutzten Lampen sind von Küch und Retschinsky ausführlich beschrieben. Ich beschränke mich auf die Angabe, daß zwei Lampen aus Quarzröhren von 46 cm Länge und 2 cm Weite, mit planparallelen angeschmolzenen Quarzverschlußplatten bestehen. Eine dritte hat 10 cm Länge. Diese drei, „Längslampen“ genannt, dienen für Längsdurchsicht und sind für Wasserkühlung eingerichtet.

Die vierte „Querlampe“ hat die gewöhnliche Form der Heraeusschen Quarzlampen, mit Kühlung durch Kupferkühlrippen. Sie ist mit seitlich angeschmolzenen planparallelen Quarzplatten ausgerüstet, um den Lichtbogen in Querdurchsicht benutzen zu können. Die Kühlung kann durch einen

gegen die Kühlrippen gerichteten Luftstrom verstärkt werden, wobei die Konstanz indessen nicht sehr befriedigend ist. Dasselbe gilt von der Wasserkühlung der anderen Lampe. Es treten häufig kleine Schwankungen ein, die besonders bei Differenzmessungen sehr nachteilig sind, und zu ständiger Kontrolle und vorsichtiger Beurteilung der Messungen nötigen.

Die Beobachtungen wurden teils mittels eines Lummer-Brodhunschen Photometers, teils mittels eines sehr lichtstarken Spektrometers (Objektive 61 mm Öffnung, Öffnungsverhältnis 1 : 5) mit Rubensscher Thermosäule im Okular und Panzergalvanometer ausgeführt. Für das sichtbare Spektrum diente ein großes Flintglasprisma. Im Ultraviolett wurde ein großes Steinsalzprisma von 60° brechendem Winkel benutzt, dessen brechende Flächen durch Quarzplatten, mit Glyzerin aufgekittet, geschützt sind. Ein solches Prisma verbindet den Vorzug der Billigkeit mit viel größerer Dispersion (zwischen 358 und 231 $\mu\mu$ 11°) gegenüber einem Quarzprisma (4° 40'). Für die gegenwärtige Untersuchung war dies von Hrn. Hans Heele in Berlin in vorzüglicher Qualität angefertigte Prisma wegen seiner großen Lichtstärke (5 × 12 cm Fläche) von unschätzbarem Wert. Genauere Beschreibung gebe ich an anderer Stelle. Die zugehörigen Quarzlinsen haben 5 cm Durchmesser und 32 cm Brennweite für *D*-Licht.

Eine Beobachtungsreihe dauert im allgemeinen eine bis mehrere Stunden. Es hängt von Zufälligkeiten ab, ob die Lampen während dieser Zeit genügende Konstanz bewahren und das Galvanometer keine allzu unberechenbaren Nullpunktswanderungen infolge der starken Heizkraft der großen Lampen und der dadurch bedingten Ungleichmäßigkeit der Zimmertemperatur ausführt. Es kommt hinzu die starke Ozonentwickelung der Lampen, die ein dauerndes Verweilen nur bei guter Ventilation des Beobachtungsraumes möglich macht. Eine Abdeckung der Lampen hätte diese Unannehmlichkeiten nur zum Teil beseitigt und dafür ihre bequeme Zugänglichkeit verhindert. Infolge dieser Umstände waren die Beobachtungen sehr zeitraubend. Zahlreiche Beobachtungsreihen mußten verworfen werden, wenn die Konstanz der Anordnung sich in unkontrollierbarer Weise geändert hatte.

Intensitätsmessungen an Serienlinien.

4. Wir stellen uns zunächst die Aufgabe, das relative Wachstum der Intensität von Linien derselben Serie mit wachsender Belastung der Lampe zu bestimmen. Wachsende Belastung bedeutet wachsende Temperatur des leuchtenden Dampfes. Ohne behaupten zu wollen, daß die Strahlung des Dampfes eine Temperaturstrahlung sei, wird es doch von Interesse sein zu untersuchen, ob und in welchem Maße die Gesetze der Temperaturstrahlung wenigstens qualitativ befolgt werden.

Ich setze zunächst eine Tabelle der Serienlinien des Quecksilberspektrums hierher.[1]) Man vergleiche auch die photographische Aufnahme des Spektrums in der Arbeit von Küch und Retschinsky.[2])

Tabelle 1.

Serienlinien des Quecksilberspektrums.

λ	1. Nebenserie	2. Nebenserie	λ	1. Nebenserie	2. Nebenserie
5460,97		3_{I}	2803,69	6_{I}	
4358,56		3_{II}	2759,83		6
4046,78		3_{III}	2752,91		4
3663,46			2699,74	7_{I}	
3663,05			2675,20		7
3655,00	4_{I}		2655,29		
3650,31			2653,86	5_{II}	
3341,70		4	2652,22		
3131,95			2576,31		5
3131,66	4_{II}		2536,12	5_{III}	
3125,78			2534,89		
3027,66			2482,14	6_{II}	
3025,79			2462,15		5
3023,64	5_{I}		2446,96		6
3021,68			2399,64	7_{II}	
2967,64			2378,40	6_{III}	
2967,37	4_{III}		2345,41		6
2925,51		5	2301,75	7_{III}	
2893,67		4			

1) Nach Kaysers Handbuch der Spektroskopie 2. p. 545.
2) Ann. d. Phys. 22. Taf. IV. 1907.

Wir unterscheiden zwei Serien von Triplets. Von letzteren sind die für uns wichtigsten durch angehängte römische Ziffern als zusammengehörig bezeichnet und wir werden die Linien später durch diese Bezeichnungsweise charakterisieren. Die beiden Tripletserien sind sehr wahrscheinlich als sechs, durch Gesetzmäßigkeiten in zwei Gruppen geteilte Serien aufzufassen und unsere Untersuchungen werden diese Auffassung bestätigen. Wir sehen ferner, daß die Linien der ersten Nebenserie eine sehr komplizierte Struktur haben. Die erste jedes Triplets besteht aus vier, die zweite aus drei, die dritte aus zwei Komponenten. In der Tabelle sind diese Komponenten nur bei den Triplets 4 und 5 angegeben.

Nun ist die Dispersion des Spektralapparates zu gering, und die hohe für die Thermosäule erforderliche Intensität bedingt eine zu große Breite des Spaltes, als daß wir diese Komponenten voneinander trennen könnten. Unsere Messungen werden daher nur die Gruppe als ganzes betrachten. Aus demselben Grunde müssen wir solche Linien von der Messung ausschließen, denen andere starke Linien zu sehr benachbart sind, um bei dieser Spaltbreite von ihnen getrennt zu werden. Endlich ist das ganze Gebiet 250—260 $\mu\mu$ auszuschließen, da hier der Quecksilberdampf eine auch im nicht leuchtenden Zustande vorhandene sehr starke Absorptionsbande besitzt (vgl. weiter unten) und schließlich sind insbesondere in der zweiten Nebenserie viele Linien zu schwach. Es bleiben somit von der ersten Nebenserie nur die folgenden Glieder übrig:

$$\begin{matrix} 4_{\mathrm{I}} & 5_{\mathrm{I}} & 6_{\mathrm{I}} & 7_{\mathrm{I}} \\ 4_{\mathrm{II}} & 5_{\mathrm{II}} & 6_{\mathrm{II}} & 7_{\mathrm{II}} \\ 4_{\mathrm{III}} & & 6_{\mathrm{III}} & \end{matrix}$$

von der zweiten Nebenserie nur:

$$3_{\mathrm{I}} \qquad 3_{\mathrm{II}} \qquad 3_{\mathrm{III}}$$

5. *Erste Nebenserie.* Zu den Messungen dienten Querlampe und Thermosäule, wobei durch Quarzlinsen ein Bild des Bogens auf den Spalt des Spektrometers entworfen oder auch die Lampe direkt vor den Spalt gestellt wurde. Um größtmögliche Konstanz zu erzielen, wurde auf künstliche Kühlung verzichtet, und somit die bei wachsender Belastung eintretende Spannungssteigerung und damit Verbreiterung der Linien in Kauf

genommen. Diese Verbreiterung ist übrigens außerordentlich gering und nur bei sehr großer Dispersion merkbar. Die Methode war schon aus dem Grunde bei der Querlampe nötig, weil man bei konstanter Spannung zur Erzielung einer genügend großen Belastungsdifferenz größere Stromstärken hätte wählen müssen, als die Lampe verträgt.

Gemessen wurde bei zwei verschiedenen Belastungen, deren kleinere noch gerade genügend große Galvanometerausschläge gab, unter ständiger Kontrolle sowohl der Wattbelastung mittels eines Präzisionsampere- und Voltmeters, wie der Empfindlichkeit des Galvanometers. Wenn die Spannung und Stromstärke während der ganzen Dauer des Versuches sich nur in geringem Maße änderte, wurde Proportionalität der Intensität der Strahlung mit der Wattbelastung als in sehr kleinen Bereichen richtig angenommen (nach vorhergehenden Kontrollversuchen) um sämtliche Messungen auf gleiche Belastung reduzieren zu können. Überschritt die Änderung 3 Proz., so wurde die Messung verworfen. Die Messungen wurden mehrfach wiederholt, und in einer Sitzung sowohl sämtliche Linien, als auch einzelne Triplets und Glieder mit gleicher römischer Indexziffer für sich untersucht.

Da unsere Messungen zunächst nur relative sind, wurde weder auf die geringe Verbreiterung der Linien mit wachsender Spannung, noch auf die Zusammenschnürung und die Veränderung der Struktur des Lichtbogens mit wachsender Belastung Rücksicht genommen. Ich glaube, daß diese Vernachlässigungen auf die Allgemeinheit der Resultate ohne Einfluß sind.

Die Tabb. 2 und 3 geben die Messungsergebnisse für eine willkürlich herausgegriffene Beobachtungsreihe an sämtlichen Linien der ersten Nebenserie für die Belastungen 300 und 600 Watt. Diese Ergebnisse decken sich durchaus mit denen der übrigen Beobachtungsreihen.

Tab. 2 gibt die reduzierten Galvanometerausschläge. Die Einrichtung der Tabelle ist ohne Erläuterung verständlich. Skt. bedeutet Skalenteile. Die eingeklammerten Zahlen bedeuten das Verhältnis der Skalenteile und damit der Intensität der Linien größerer Wellenlänge zu der nachfolgenden.

Tabelle 2.

Intensität der Linien der ersten Nebenserie:

1. bei 300 Watt Belastung.

	4		5		6		7
I	260 Skt.	(3,80)	68,5 Skt.	(2,97)	23 Skt.	(2,37)	9,7 Skt.
II	186 „	(4,71)	39,6 „	(2,93)	13,5 „	(2,50)	5,4 „
III	38,9 „				5,7 „		

2. bei 600 Watt Belastung.

	4		5		6		7
I	873 Skt.	(3,34)	262 Skt.	(2,58)	101 Skt.	(1,91)	52,8 Skt.
II	508 „	(2,95)	172 „	(2,45)	70,4 „	(2,35)	29,9 „
III	133 „				29,0 „		

Trotz der oben erwähnten Vernachlässigungen lassen diese Zahlen aufs deutlichste die Gesetzmäßigkeiten in der Intensitätsverteilung erkennen. Würde man die Galvanometerausschläge einfach nach Wellenlängen ordnen, so erhielte man folgende Reihe mit der größten Wellenlänge beginnend:

873 508 262 133 101 52,8 172 70,4 29,9 29,

also keine erkennbare Gesetzmäßigkeit. Wohl aber tritt diese hervor beim Betrachten der Tab. 2. Wir sehen, *daß wir die*

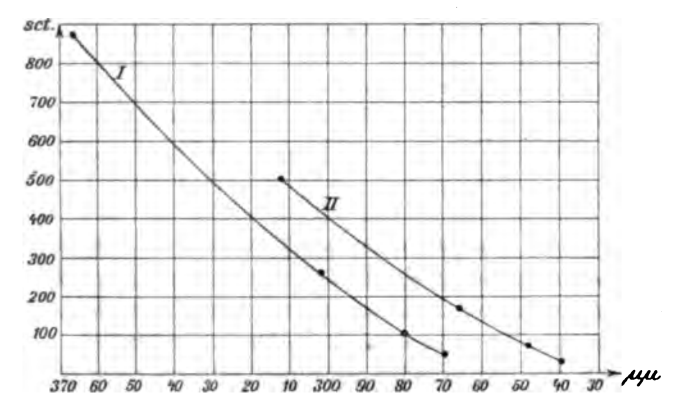


Fig. 1. Intensitätsverteilung in den Teilserien I und II der ersten Nebenserie bei 600 Watt Belastung.

Tripletserie in drei selbständige Serien zerfällen können, deren jede von den Gliedern mit gleicher römischer Indexziffer gebildet wird. *Innerhalb jeder dieser Serien fällt die Intensität mit abnehmender Wellenlänge, und zwar ist die Intensitätskurve deutlich nach unten konvex. Dies Verhalten ist ganz analog dem der Intensitätskurve der Temperaturstrahlung, auf der kurzwelligen Seite des Maximums.*

Auch innerhalb eines jeden Triplets fällt die Intensität mit abnehmender Wellenlänge.

Endlich schwanken die Intensitätsverhältnisse zwischen zwei aufeinanderfolgenden Gliedern jeder Serie zwischen ca. 5 : 1 und 2 : 1, und nehmen innerhalb jeder Serie mit abnehmender Wellenlänge ab — ein Umstand, der bei der Konstruktion von Molekülmodellen zu beachten ist.

Noch deutlicher treten die Analogien zur Temperaturstrahlung hervor, wenn man Tab. 3 betrachtet. Die Zahlen dieser Tabelle bedeuten die Verhältnisse der Intensitäten derselben Linie bei wachsender Belastung (wachsender Temperatur). Die Zahl 4,35 in der zweiten Horizontalreihe bedeutet z. B., daß die Intensität der Linie 5_{II} bei Steigerung der Wattbelastung von 300 auf 600 Watt im Verhältnis 1 : 4,35 gewachsen ist.

Tabelle 3.

Intensitätssteigerung von Linien der ersten Nebenserie bei Belastungssteigerung von 300 auf 600 Watt.

	4	5	6	7
I	3,36	3,82	4,38	5,43
II	2,73	4,35	5,22	5,53
III	3,43	—	5,10	—

Man sieht wiederum, *wie die Tripletserie* sich ungezwungen *in drei selbständige Serien* zerfällen läßt. *In jeder dieser drei Serien ist das Gesetz der Temperaturstrahlung, nämlich schnelleres Anwachsen der kürzeren Wellen, qualitativ erfüllt.* Es gilt *nicht,* wenn man die drei Glieder desselben Triplets oder die Tripletserie als Ganzes betrachtet, d. h. wenn man die Zahlen nur nach abnehmender Wellenlänge ordnet.

6. Allerdings bedürfen unsere Ergebnisse einer Einschränkung. Denn die Gesetze der Temperaturstrahlung beziehen sich auf die Funktion E/A, wo E die Intensität der Strahlung für die betreffende Wellenlänge, A das Absorptionsvermögen bedeutet. Nur wenn $A = 1$ ist, d. h. wenn der leuchtende Dampf für die betreffende Wellenlänge als undurchlässig bezeichnet werden kann, ist unser Schluß ein bündiger. Nun haben aber die Untersuchungen von Küch und Retschinsky gezeigt, daß A für die Querlampe zwar von beträchtlicher Größe, aber nicht gleich 1 ist, und meine Nachprüfungen haben dies bestätigt. Ferner werden nach Küch und Retschinsky in allen Serien die Linien kleiner Wellenlänge schwächer absorbiert, und dies würde die Funktion E/A für die kleineren Wellen im Verhältnis größer machen als in unserer Tabelle. Wenn ferner in jeder Serie das Absorptionsvermögen mit steigender Belastung in genau gleichem Maße wachsen würde, wie das Emissionsvermögen, so wären die Zahlen der Tab. 3 ohne jede Beweiskraft. Letzteres ist indessen wenig wahrscheinlich und für einige Linien der zweiten Nebenserie habe ich, wie unten gezeigt werden soll, sogar erwiesen, daß das Absorptionsvermögen in gleichem Maße, das Emissionsvermögen in verschiedenem Maße wächst. Ich glaube daher, daß auch eine genaue Untersuchung der Absorptionsverhältnisse, die ich demnächst hoffe ausführen zu können, an meinen Schlüssen nichts ändern wird.

Daß ein Einfluß der Absorption in dem Sinne vorhanden ist, den Abfall der Intensitätskurve weniger steil zu machen als die Werte von E allein ihn bestimmen, scheint aus einer Vergleichung der Kurven bei 300 und 600 Watt hervorzugehen. Bei 600 Watt hat, wie eine rohe Messung ergab, A Werte über 0,6. Im zentralen Teil des Lichtbogens ist A vermutlich gleich 1. Bei 300 Watt ist die Absorption anscheinend nur etwa ein Drittel so groß. Dieser starke Anstieg der Absorption hat bewirkt, daß die Kurve für 600 Watt erheblich flacheren Abfall hat als die für 300 Watt, wie aus den Verhältniszahlen der Tab. 2 deutlich zu erkennen ist. Andererseits kommt infolge der starken Absorption die E-Kurve für 600 Watt wahrscheinlich sehr nahe an die wahre E/A-Kurve heran.

Es sei schließlich bemerkt, daß auch im Ultraviolett ei „kontinuierlicher Grund" des Spektrums vorhanden ist, de als geringfügig gegenüber der Intensität der Linien vernach lässigt wurde. Er würde, wenn wir ihn berücksichtigen wollten nur auf die Intensitätsbestimmung der schwächsten Linie bedeutenderen Einfluß üben, und die Steigerung der Intensitä der kürzeren Wellen relativ noch größer machen als in Tab. angegeben.

7. *Das Triplet 3_{I}, 3_{II}, 3_{III} der zweiten Nebenserie.* Die groß Intensität dieser Linien erlaubte die Benutzung eines enge Spaltes und damit die Trennung von 3_{II} und 3_{III} von den seh nahe benachbarten, zu keiner Serie gehörigen Linien. Di Versuchsanordnung ist dieselbe wie oben, nur besteht di Optik aus Glas; das Prisma ist ein Rutherfordsches.

Die Intensitäten der Linien verhalten sich bei 620 Wat Belastung:

$$3_{I} : 3_{II} : 3_{III} = 780 : 113 : 213.$$

Die mittlere Linie ist also die schwächste.

Küch und Retschinsky haben bis ca. 430 Watt Be lastung der Querlampe gleiches Anwachsen der Intensität de drei Linien gefunden. Meine Messungen mittels der Thermo säule bestätigen dies Resultat, zeigen aber, daß die Inten sitätskurven oberhalb 400 Watt auseinanderzweigen derart daß 3_{I} erheblich schneller wächst als 3_{II}, und 3_{II} etwas stärke wie 3_{III}. Wir sehen also, daß auch hier *innerhalb eines Triplet die Gesetze der Temperaturstrahlung nicht gelten*, und diese Schluß ist ein bündiger, da es gelungen ist, nachzuweisen, daß das Absorptionsvermögen für die drei Linien in gleichem Maße anwächst. Die übrigen Linien dieser Nebenserie sind zu schwach, um eine Untersuchung zu gestatten. Man wird abe wohl annehmen dürfen, daß die Überlegungen für die erste Nebenserie auch hier gelten, daß also die Serie in drei Serien zu zerfällen ist, innerhalb deren die Gesetze der Temperatur strahlung qualitativ erfüllt sind.

Absorptionsmessungen.

8. *Absorption der emittierten Linien nur eine Eigenschaft de leuchtenden (ionisierten) Dampfes.* Küch und Retschinsky

haben an der Quecksilberlampe starke Absorption für diejenigen Wellenlängen konstatiert, die der leuchtende Dampf aussendet. Durch einen Kontrollversuch habe ich festgestellt[1], daß dies Absorptionsvermögen nur eine Eigenschaft des leuchtenden, d. h. also des ionisierten Dampfes ist. Mittels einer Differentialmethode wurde nachgewiesen, daß der Dampf dies Absorptionsvermögen schon $^1/_{10}$ Sek. nach Unterbrechung des Stromes und Verlöschen der Lampe verloren hatte. Wenn man nun annahm, daß Temperatur und Dichte des Dampfes sich in diesem Zeitraum nicht wesentlich geändert hatten, wohl aber die Ionisierung verschwunden war (letzteres wird durch die Unmöglichkeit, den Bogen mit Wechselstrom zu betreiben, erhärtet), so konnte man in der Tat schließen, daß sowohl die Fähigkeit zu leuchten, als auch die Fähigkeit die ausgesandten Wellenlängen zu absorbieren, nur dem Ionisationszustande eigentümlich ist.

Daß Temperatur und Dichte des Dampfes sich nach $^1/_{10}$ Sek. nicht wesentlich geändert hätten, beruhte auf bloßer Schätzung. Inzwischen habe ich den Beweis erbringen können, daß diese Schätzung richtig ist. Quecksilberdampf hat nach Hartley[2]) und Wood[3]) eine sehr starke Absorptionsbande bei ca. 253 $\mu\mu$. Diese Absorptionsbande ist also auch im nicht leuchtenden Zustande vorhanden, sie ist, wie man sich vorstellen möge, eine Eigenschaft des Quecksilbermoleküles in demjenigen Zustande, in dem es sich im nicht leuchtenden Dampfe befindet. Es besteht wohl kaum ein Zweifel, daß zwischen der sehr starken, leicht umkehrbaren und zu keiner Serie gehörigen Emissionslinie der Quecksilberlampe bei 2536,7 $\mu\mu$ und dieser Absorptionsbande ein Zusammenhang besteht.

Für uns bietet die Absorptionsbande eine Möglichkeit, die oben erwähnte Schätzung über das Abklingen von Dichte und Temperatur des Dampfes zu kontrollieren. In der Tat zeigte sich, daß diese Absorption noch mehrere Sekunden nach Verlöschen der Lampe in nahezu gleicher Stärke vorhanden

1) A. Pflüger, Ann. d. Phys. 24. p. 524. 1907.
2) W. N. Hartley, Chem. News. 92. p. 102. 1905.
3) R. W. Wood, Astrophys. Journ. 26. p. 41. 1907.

und allmählich sich verringernd noch nach Ablauf von 4 Min. nachweisbar war. Entsprechend diesem Befunde gab der oben erwähnte Kontrollversuch, mit dieser Wellenlänge ausgeführt, ein starkes Zurückgehen und langsames Wiederansteigen der Galvanometernadel. Damit ist evident erwiesen, daß das Absorptionsvermögen für die emittierten Wellen an den Ionisationszustand des Dampfes geknüpft ist.

9. *Quantitative Absorptionsmessungen am Triplet 3_{I}, 3_{II}, 3_{III} der zweiten Nebenserie.* Wir stellen die Frage, in welchem Maße die Absorption für bestimmte Wellenlängen sich ändert, wenn ihre Intensität durch größere Wattbelastung der Lampe erhöht wird.

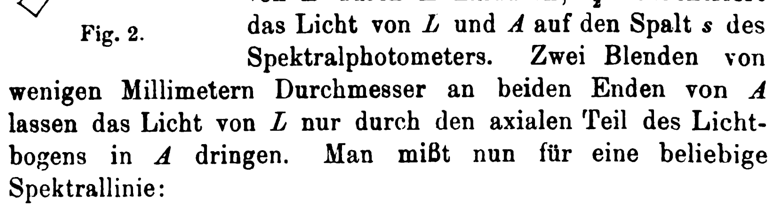


Fig. 2.

Ich habe zunächst geglaubt photometrische Messungen anstellen zu können. Die Versuchsanordnung war derjenigen ähnlich, die ich zur Bestimmung des Absorptionsvermögens lumineszierender Gase angewandt habe[1]) und sie würde, wenn sie zum Ziele geführt hätte, eine sehr exakte Bestimmung erlaubt haben. L und A sind die beiden Längslampen, wo L wie damals als Lichtquelle, A als „Absorptionsrohr" dient. Beide sind von genau gleichen Dimensionen und werden mit derselben Spannung, aber die vordere mit verschiedenen Stromstärken (durch geeignete Kühlung) betrieben. Dann ist das Licht von L von genau derselben Beschaffenheit wie das von A. Die Linse l_1 sendet das Licht von L durch A hindurch; l_2 konzentriert das Licht von L und A auf den Spalt s des Spektralphotometers. Zwei Blenden von wenigen Millimetern Durchmesser an beiden Enden von A lassen das Licht von L nur durch den axialen Teil des Lichtbogens in A dringen. Man mißt nun für eine beliebige Spektrallinie:

1) A. Pflüger, Ann. d. Phys. 24. p. 517. 1907.

1. die Intensität von L, während A nicht leuchtet, aber an seinem Platze verbleibt,

2. die Intensität von A, während L durch einen Schirm abgeblendet wird,

3. die Intensität beider Röhren zusammen.

Daraus läßt sich das Absorptionsvermögen von A im leuchtenden Zustande berechnen.

Ich habe sehr viel Mühe darauf verwandt, diese Messung für die Linien 3_{I} und 3_{III} auszuführen, ohne genügende Übereinstimmung zwischen verschiedenen Beobachtungsreihen zu erhalten. Der Grund dafür liegt erstens in der Schwierigkeit photometrischer Einstellungen im äußersten Violett für die Linie 3_{III}, ferner in dem Mangel geeignet heller konstanter Lichtquellen für dieses Gebiet. Es blieb nur übrig, das Licht von L durch eine Spiegelanordnung zum Vergleichsspalt zu senden, wobei die Justierung sehr schwierig ist und die Schwankungen der Lichtintensität das Resultat in doppelter Weise beeinflussen. Ein Vergleich der Linien 3_{I} und 3_{II} scheiterte an Beugungserscheinungen infolge zu geringer Okularspaltbreite, da die Dispersion des benutzten Prismas zu gering war, um 3_{II} bei größerer Spaltbreite von den sehr nahen Nachbarlinien trennen zu können. Bei Benutzung eines Gitters in hoher Ordnung war wiederum die Lichtstärke zu gering. Ich will daher auf die Einzelheiten dieser Untersuchung, die mit besseren Hilfsmitteln zu wiederholen wäre, nicht eingehen, sondern mich zu den Messungen mit der Thermosäule wenden, die von Erfolg begleitet waren.

Die Anordnung ist die eben beschriebene, mit Spektrometer und Thermosäule statt des Photometers. Leider mußten aber die Blenden von größerem Durchmesser gewählt werden, so daß man nicht nur im axialen Teile des Lichtbogens beobachtete. Denn bei diesen auf eine Messung von verhältnismäßig kleinen Intensitätsdifferenzen hinauslaufenden Beobachtungen ist Gewicht auf große Galvanometerausschläge zu legen, um die Beobachtungsfehler relativ klein zu machen.

Ich setze eine Messungsreihe in Tab. 4 hierher. Bei 3_{I} wurde die Intensität durch ein Rauchglas reduziert. E für 3_{I} und 3_{III} ist also nicht vergleichbar.

Tabelle 4.

Wachstum des Absorptionsvermögens A (in Prozenten) und der Intensität der Strahlung E (in Skalenteilen) bei wachsender Wattbelastung.

	3_I		3_{III}	
	280 Watt	588 Watt	280 Watt	588 Watt
$E =$	29,3 Skt.	122,4 Skt.	31 Skt.	111 Skt.
$A =$	22,4 Proz.	50,5 Proz.	27,8 Proz.	61,4 Proz.
Wachstum				
von $E = 1$:	4,18		3,57	
„ $A = 1$:	2,25		2,21	

Man sieht, *daß mit wachsender Belastung der Querlampe die Absorption für beide Linien in gleichem Maße, die Intensität für 3_I (größere Wellenlänge) schneller wächst.*

Messungen an 3_I und 3_{II} ließen sich mit dieser Anordnung wegen zu geringer Lichtstärke nicht ausführen. Eine etwas lichtstärkere Anordnung, bei der als Absorptionsrohr die Querlampe diente, gab aus demselben Grunde schlecht übereinstimmende Resultate, auch als statt des Flintglasprismas ein von Hrn. Hans Heele in Berlin mir freundlichst zur Verfügung gestelltes großes Rutherfordprisma mit doppelt so großer Dispersion benutzt wurde. Ich verzichte auf Wiedergabe des Zahlenmaterials und bemerke nur, daß auch bei diesen beiden Linien die Absorption in gleichem Maße zu wachsen *scheint*, während, wie wir schon oben gesehen haben, die Intensität von 3_I oberhalb 400 Watt bedeutend schneller wächst als die von 3_{II}.

Auf das Ultraviolett, wo die Linien der ersten Nebenserie 4_I, 4_{II} und 5_I geeignete Objekte darbieten, habe ich die Messungen bislang nicht ausdehnen können und werde darüber später berichten. Schlüsse aus diesen Ergebnissen in bezug auf die Funktion E/A haben wir schon oben gezogen. Prinzipielle Einwände gegen dies Verfahren scheinen mir nicht vorzuliegen, auch wenn man geltend machen will, daß die Struktur des Lichtbogens und darum die Absorption keine homogene ist. Genauere Messungen sind nur möglich mittels einer erheblich empfindlicheren Anordnung als der von mir benutzten, also noch größerer Lichtstärke und noch größerer Empfindlichkeit des Galvanometers.

10. *Absorptionsmessung an der gelben Doppellinie 5790/5769.* Wenn das Kirchhoffsche Gesetz ohne weiteres auf die Strahlung der Quecksilberlampe anwendbar wäre, so müßte von zwei nahe beieinander liegenden Linien die stärkere stärker absorbiert werden. Küch und Retschinsky haben diese Annahme durch Vergleichung photographischer Aufnahmen des Spektrums der Quer- und Längslampe in vielen Fällen bestätigt gefunden. Die nachstehende Messung zeigt, daß diese Annahme nicht uneingeschränkt gültig ist, und man wird vermuten dürfen, daß, wenn sie gültig ist, ihr Gültigkeitsbereich sich nur auf Linien derselben Serie erstrecken kann. Eine mehrfach wiederholte Messung an der gelben Doppellinie mittels der oben beschriebenen photometrischen Versuchsanordnung ergab nämlich das entgegengesetzte Resultat, daß die *stärkere* der beiden Linien *schwächer* absorbiert wird.

Tabelle 5.

Absorptionsvermögen A und Intensität E für die Linien 5790 und 5769 bei 232 Watt Belastung der größeren Längslampe.

	5790	5769
E =	22,6 Skt.	19,8 Skt.
A =	50,2 Proz.	57 Proz.

Bonn, Physik. Institut der Universität, Mai 1908.

(Eingegangen 6. Juni 1908.)

7. *Über die Spektra des Sauerstoffs (Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen);* [1] *von J. Stark.*

§ 1. *Einleitung.* — Die Lichtemission der Kanalstrahlen in Sauerstoff wurde bereits von K. Siegl[2]) und von F. Paschen[3]) untersucht. K. Siegl gab an, daß er bei mehreren Serienlinien des Sauerstoffs den Doppler-Effekt an den Kanalstrahlen beobachtete, während er über das Auftreten dieses Effektes bei den Funkenlinien des Sauerstoffs nichts mitteilte. F. Paschen dagegen fand, daß der Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen an den Funkenlinien dieses Gases leicht zu beobachten ist, und behauptete andererseits, daß der Doppler-Effekt bei den Serienlinien nicht auftrete. Er führte dieses negative Resultat als Widerspruch gegen die von mir gezogene Verallgemeinerung an, daß die Serienlinien positive Atomionen zu Trägern haben und darum in den Kanalstrahlen den Doppler-Effekt zeigen müssen. Bei aller Wertschätzung der wichtigen spektralanalytischen Untersuchungen des Hrn. Paschen über die Kanalstrahlen wandte[4]) ich mich gegen die theoretische Verwertung seines negativen Resultates über die Serienlinien und berief mich auf das positive Resultat des Hrn. Siegl; ich vermutete nämlich, daß Hr. Siegl mit größerer Intensität auf der photographischen Platte arbeitete als

1) Aus den Sitzungsber. der Berliner Akad. der Wissensch. 28. p. 554. 1908.

2) K. Siegl, Wiener Ber. **116.** p. 129. 1907.

3) F. Paschen, Ann. d. Phys. **23.** p. 261. 1907.

4) J. Stark, Ann. d. Phys. **23.** p. 798. 1907.

Hr. Paschen, insbesondere da ersterer über einen lichtstarken Prismenspektrographen verfügte. Daraufhin focht Hr. Paschen[1]) die Resultate des Hrn. Siegl an und kam beim Vergleich der beiderseitigen Angaben zu dem Schluß, daß Hr. Siegl möglicherweise fremde Linien mit Serienlinien verwechselt habe. Da auf diese Kritik Hr. Siegl schwieg, scheint er sie wohl als berechtigt anzuerkennen. Und obzwar es mir gegelungen ist, wie vorweg bemerkt sei, bei drei Serienlinien des Sauerstoffs den Doppler-Effekt zu beobachten, so muß nunmehr auch ich der Kritik des Hrn. Paschen mich anschließen. Der Doppler-Effekt ist an den Serienlinien selbst unter sehr günstigen Umständen nur in geringer Intensität zu beobachten; ich halte es darum für ausgeschlossen, daß ihn Hr. Siegl bei den ungünstigen Bedingungen erhielt, unter denen er arbeitete. In allen Punkten, in denen eine Differenz zwischen den beiden Autoren besteht, kann ich auf Grund eigener Beobachtungen Hrn. Paschens Angaben bestätigen. Die Farbe der Kanalstrahlen in Sauerstoff ist nicht weiß, wie Hr. Siegl behauptet, sondern sie ist, wie Hr. Paschen angibt, bei höherem Druck fleischrot und erhält mit sinkendem Druck und steigendem Kathodenfall einen Stich ins Blaue. Hr. Siegl scheint mehr Verunreinigungen als Sauerstoff in seiner Röhre gehabt zu haben; in diesem Falle erklärt sich seine Angabe, daß die Aluminiumkathode stark zerstäubte; ich habe nämlich mit nahezu reiner Sauerstofffüllung gearbeitet und selbst nach 30 Stunden intensiven Betriebes der Röhre nur eine geringe Zerstäubung der Elektroden beobachtet. Auch hatte ich mit den Kanalstrahlenröhren von der Form, die ich ihnen bereits früher gab, im Gegensatz zu Hrn. Siegl gar keine Schwierigkeit; keine der von mir benutzten Röhren wurde durch die Entladung zerstört, selbst nicht nach einem Betrieb von 60 Stunden und bei starker Erwärmung durch die Kathoden- und Kanalstrahlen.

Nach der vorstehenden Erledigung der Differenz zwischen Hrn. Paschen und Hrn. Siegl kehre ich zu dem Ausgangspunkt der nachstehenden Untersuchungen zurück. Das Resultat des Hrn. Paschen, daß die Serienlinien des Sauerstoffs keinen

---

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. **23.** p. 997. 1907.

Doppler-Effekt in den Kanalstrahlen zeigen, schien die erste Ausnahme von einer Regel zu sein, die sich bereits in mehreren Fällen bestätigt hatte. Eine sorgfältige Nachprüfung dieses Resultates erschien darum wünschenswert. Dazu kam für mich, daß in spektralanalytischer Hinsicht der Sauerstoff vielleicht das interessanteste Element ist. Wie C. Runge und F. Paschen [1]) gefunden haben, besitzt der Sauerstoff zwei Nebenserien von Paren und zwei Nebenserien von Triplets. Dazu haben sie mit Hilfe der Rydbergschen Formel gezeigt, daß gewisse starke Linien wahrscheinlich die ersten Glieder einer Hauptserie von Triplets, andere die ersten Glieder einer Hauptserie von Duplets darstellen. Außer diesem reichen Serienspektrum besitzt Sauerstoff ein linienreiches Spektrum, das im kondensierten Funken in großer Intensität erscheint, während dann das Serienspektrum nur wenig intensiv ist. Außer diesen zwei Linienspektren sind dem Sauerstoff zwei verschiedene Bandenspektra eigen; das eine, das „negative" Bandenspektrum, wird von der negativen Glimmschicht emittiert und erstreckt sich von Blaugrün bis zu Rot; das andere, das „positive" Bandenspektrum, wird von der positiven Lichtsäule emittiert und liegt im äußersten Ultraviolett.

§ 2. *Apparate und Methoden.* — Das negative Resultat des Hrn. Paschen an den Serienlinien des Sauerstoffs ließ mich von vornherein erwarten, daß der Doppler-Effekt bei diesen Linien, wenn er überhaupt vorhanden ist, nur eine geringe Intensität besitzt. Ein positiver Erfolg war nur von einer großen Intensität der Spektrallinien auf der photographischen Platte zu erhoffen, also von großer Reinheit der Gasfüllung, großer Stromstärke, langer Exposition und vor allem von großer Lichtstärke des verwendeten Spektrographen.

Es stand mir ein Spektrograph zur Verfügung, der speziell für die Untersuchungen an Kanalstrahlen nach meinen Angaben und Vorschlägen von Hrn. Löwe von der Firma Zeiss in hervorragend guter Ausführung gebaut wurde. Auf einer großen massiven gußeisernen Platte sind bei diesem Apparat dicke eiserne Träger für das Kollimatorrohr, den Prismentisch und die Kamera fest montiert; diese stabile Aufstellung der

1) C. Runge u. F. Paschen, Wied. Ann. 61. p. 641. 1897.

Teile des Spektrographen macht ihn unempfindlich gegen schwache Erschütterungen und ermöglicht lange Expositionen ohne Beeinträchtigung der Schärfe der Abbildung. Sein Kollimator- und Kameraobjektiv besitzen das Öffnungsverhältnis 1 : 6,5, einen Durchmesser von 50 mm, eine Brennweite von 305 mm; das Kollimatorobjektiv ist dreiteilig, das Kameraobjektiv ein Apochromatplanar. Der symmetrische Mikrometerspalt hat eine Höhe von 14 mm. Das Prisma ist ein Compoundprisma aus Flintglas ($n_F = 1,68$) und Kronglas ($n_F = 1,47$); die Winkel sind für senkrechten Eintritt und nahezu senkrechten Austritt der Lichtstrahlen bemessen; seine Höhe beträgt 50 mm. Ich verwendete den Spektrographen in zwei verschiedenen Einstellungen; die eine liefert das Gebiet von λ 4050 bis λ 6700 scharf, die andere das Gebiet von λ 3800 bis λ 4070. Bei der gewählten Einstellung beträgt die Dispersion 13 Å. bei λ 6600, 4,4 Å. bei λ 5000, 2,6 Å. bei λ 4400, 1,12 Å. bei λ 3900 auf 0,1 mm der photographischen Platte. Die geringe Dispersion oberhalb λ 4700 macht den Spektrographen zur Untersuchung von Doppler-Effekten, die kleiner sind als 2 Å., oberhalb dieser Wellenlänge ungeeignet. Dagegen liegt in seiner mäßigen Dispersion unterhalb λ 4700 ein Vorteil für die Untersuchung des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen. Dieser stellt nämlich ein Stück kontinuierliches Spektrum dar; unter sonst gleichen Umständen ist darum seine Intensität auf der photographischen Platte umgekehrt proportional der Dispersion.

Die Spaltweite betrug bei allen Aufnahmen 0,02 mm; bei einer wurde, ohne daß indes ein Vorteil erzielt worden wäre, die Spaltweite auf 0,01 mm erniedrigt. Um zu verhüten, daß infolge einer Variation der Temperatur die abgebildeten Linien unscharf wurden, hielt ich während der ganzen Expositionsdauer (4—8 Stunden) die am Spektrographen abgelesene Temperatur bis auf 0,5° konstant, indem ich warme oder kalte Luft in den Arbeitsraum treten ließ. Zur Entwickelung der photographischen Platten benutzte ich Glyzin von normaler Konzentration; sie dauerte eine halbe Stunde bei völliger Dunkelheit.

Zu den Aufnahmen des ultravioletten Sauerstoffspektrums wurde ein kleiner Fuess scher Quarzspektrograph mit einem Cornuprisma verwendet. Er besitzt einfache Quarzobjekte von

150 mm Brennweite für Na-Licht; seine Metallkassette ist gewölbt und muß stark gegen die Achse des Kameraobjektivs geneigt werden.

Als Stromquelle diente ein großes Induktorium; dieses wurde mit Wechselstrom von 80—100 Perioden in der Sekunde betrieben. Die Stromstärke in der Kanalstrahlenröhre wurde so groß gewählt, daß da, wo die Kathoden- und Kanalstrahlen auffielen, das Glas infolge der starken Erwärmung bereits etwas zu erweichen begann.

Die 47 mm weiten Röhren hatten die bereits früher von mir benutzte Form. Die Stirnflächen der beiden Elektroden aus Aluminium waren bis auf 6 mm Abstand vom Rand mit zahlreichen 0,75 mm weiten Löchern versehen. Die Länge des Raumes hinter den Kathoden, in dem die Kanalstrahlen verliefen, variierte zwischen 5 und 9 cm. Zu den Beobachtungen über die Lichtemission des Sauerstoffs im Ultraviolett dienten Röhren von der Form der gewöhnlichen Geisslerschen Röhren; die eine war aus gewöhnlichem Glas, mit ihr wurde das Spektrum bis λ 3020 erhalten, ihr kapillarer Teil hatte eine Weite von 2 mm, ihre Elektroden waren dicke eingeschmolzene Platindrähte; die andere Röhre war aus Quarzglas von Heraeus, ihr kapillarer Teil hatte ebenfalls eine Weite von 2 mm, die Elektroden waren 2 mm dicke in großem Abstand von den Elektrodengefäßen eingekittete Aluminiumdrähte.

Zur Füllung der Kanalstrahlenröhren diente käuflicher Sauerstoff aus einer Bombe. Seine Reinheit war zufällig eine große; er enthielt nur wenig Stickstoff, so daß von diesem selbst die stärksten Banden nur in geringer Intensität erschienen. Die Anwesenheit dieser Spur Stickstoff störte nicht, da keine Linie oder Bande des Stickstoffs in die unmittelbare Nähe einer untersuchten Sauerstofflinie fiel. Bei der Untersuchung der Sauerstofflinie λ 3947 war mir das Auftreten der negativen Stickstoffbande bei λ 3914 deswegen erwünscht, weil mir die Schärfe ihrer Linien eine Garantie dafür bot, daß nicht infolge von Erschütterungen oder einer Variation der Temperatur die Linie 3947 unscharf wurde. Zur Füllung der Geisslerröhren, welche zur Untersuchung des ultravioletten Spektrums dienten, wurde Sauerstoff verwendet, der aus Kaliumchlorat (Zusatz Braunstein) durch Erhitzen hergestellt war.

Zur Evakuation der Röhren diente eine Gaedepumpe mit Motorantrieb; ihr Vorvakuum wurde mit einer kleinen Ölluftpumpe hergestellt. Die Pumpe wurde mit den Röhren bei niedrigem Druck nicht in Kommunikation gelassen, und im allgemeinen floß ein schwacher Gasstrom in die Pumpe. Aus diesen Gründen konnte kein Quecksilberdampf in die Röhren gelangen.

Die Röhren wurden vor dem Beginn der Expositionen sorgfältig gereinigt, indem sie längere Zeit bei intensiver Erwärmung durch den Strom mit Sauerstoff gespült wurden. Durch okulare spektralanalytische Beobachtung wurde der Fortschritt der Reinigung kontrolliert. Diese wurde so lange fortgesetzt, bis im Spektrum der Kanalstrahlen die rote und blaugrüne Wasserstofflinie vollständig verschwanden, bis das Kanalstrahlenbündel seine fleischrote bis bläulich rosarote Färbung, die negative Glimmschicht ihr schwaches, eigentümlich grüngelbes Licht bei niedrigem Druck dauernd beibehielten. Erst dann begannen die langfristigen Expositionen. Wie bereits Paschen mitteilte, tritt in Sauerstoff die Erscheinung der Selbstevakuation, das Verschwinden des Gases bei Stromdurchgang, ganz besonders stark auf. Aus diesem Grunde mußte ich alle 3—5 Min. frischen Sauerstoff einlassen, um zu verhüten, daß die Länge des Kathodendunkelraumes die von mir zugelassene Länge überschritt; auf der Glaswand in der Nähe der Kathode hatte ich nämlich mit Tinte Marken angebracht, von denen die eine zur Festlegung einer oberen, die andere zur Festlegung einer unteren Grenze für die Länge des Kathodendunkelraumes diente; bis die untere Grenze erreicht war, wurde frisches Gas eingelassen; bis die obere erreicht war, durfte die Selbstevakuation wirksam sein. Außer den vorstehenden Operationen wurde während der langfristigen Expositionen alle halben Stunden frischer Sauerstoff bis zu etwa 1 mm Druck eingelassen und dann bei unterbrochenem Strom bis zu niedrigem Druck abgepumpt, so daß die Verunreinigungen, die sich während des halbstündigen Betriebes angesammelt haben mochten, fortgespült wurden.

Durch das eben beschriebene Verfahren wurde erreicht, daß auf den Spektrogrammen, welche ich an den Kanalstrahlenröhren aufnahm, keine Wasserstoff-, Quecksilber- oder Kohlen-

stofflinie erschien; neben den Sauerstofflinien sind in geringer Intensität lediglich die stärksten Stickstofflinien und die Kanten der stärksten Stickstoffbanden sichtbar, ferner die Aluminiumlinien λ 3962 und λ 3944.

Außer vier vorbereitenden Aufnahmen zur Orientierung gewann ich folgende brauchbare Aufnahmen von dem Spektrum der Kanalstrahlen für den Fall, daß diese im Visionsradius auf den Kollimator zuliefen.

1. Spektrogramm,	Dunkelraum	0,6—1,6 cm,	6	Stunden	Exposition.
2. "	"	1,6—4 "	6	"	"
3. "	"	4,5—6,3 "	4	"	"
4. "	"	3,7—4,7 "	7	"	"
5. "	"	4,6—6,5 "	7	"	"
6. "	"	3,5—4,5 "	7	"	"
7. "	"	4—4,5 "	7	"	"

Bei Spektrogramm 1 und 2 war die Achse des Kollimators ein wenig gegen die Achse des Kanalstrahlenbündels geneigt, so daß ihre Verlängerung gerade den nicht durchlöcherten Rand der Kathode traf und darum kein Licht aus der negativen Glimmschicht in den Spalt gelangen konnte. Bei den übrigen Spektrogrammen waren die beiden Achsen nach Möglichkeit zur Koinzidenz gebracht. Das Ende der Röhre, auf das die Kanalstrahlen fielen, befand sich unmittelbar vor dem Spalt; ein Kondensor wurde also nicht angewandt. Außer den obigen Spektrogrammen wurden noch folgende Spektrogramme von Sauerstoff gewonnen.

9. Spektrogramm von der negativen Glimmschicht, Dunkelraum 0,5—0,8 cm.
10. Spektrogramm von der negativen Glimmschicht, Dunkelraum 0,5—0,8 cm.
11. Spektrogramm von der negativen Glimmschicht, Dunkelraum 0,7—1,3 cm.
12.—14. Spektrogramm von der positiven Säule, 30 mm Druck, Funke mit Kondensator.
15.—16. Spektrogramm von der positiven Säule, 5 mm Druck, Funke mit Kondensator.
17.—19. Spektrogramm von der positiven Säule, 5 mm Druck, starker Strom ohne Funke.

Die Spektrogramme 1 und 9 wurden auf sensibilisierten Platten (Planchromatic) von Wratten & Wrainright, alle übrigen auf extra rapiden Agfaplatten gewonnen. Die Expo-

sition bei den Spektrogrammen 9, 10 und 11 betrug 4 bis 5 Stunden, bei den Spektrogrammen 12—19 nur 0,5 bis 5 Min.

Zu den Aufnahmen mit dem kleinen Quarzspektrographen wurden Agfaplanfilms verwendet und mit Edinol entwickelt. Nachdem die Exposition mit der positiven Säule in Sauerstoff gemacht war, wurde die Mitte des Spaltes abgedeckt, darauf seinem offenen unteren und oberen Teile 0,5 Min. lang das Licht einer Quecksilberlampe aus Quarzglas zugesandt; auf diese Weise wurden in das obere und untere Drittel des Sauerstoffspektrums die Quecksilberlinien als Bezugslinien geworfen. Ich hatte bei diesen Aufnahmen viel mit Schwierigkeiten zu kämpfen; dazu kam die Beeinträchtigung der Schärfe der Linien infolge der Wölbung der Films; ich gewann aus diesem Grunde nur vier einigermaßen befriedigende Spektrogramme von dem ultravioletten Sauerstoffspektrum. Allerdings haben diese Aufnahmen mit der Untersuchung des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen direkt nichts zu tun.

Nach Beendigung der Exposition an den einzelnen Kanalstrahlenröhren, die alle den gleichen Durchmesser besaßen, wurde zu den einzelnen Röhren ein Funkenmikrometer parallel geschaltet; dessen Zinkkugeln und die Luft zwischen ihnen wurden mit Hilfe eines Poloniumpräparates zur Beseitigung des Entladeverzuges bestrahlt; die Zinkpole wurden gleichzeitig langsam einander so weit genähert, bis bei der betreffenden Dunkelraumlänge der Funke zwischen ihnen überzuspringen begann. Auf diese Weise wurden für eine Reihe von Dunkelraumlängen (Tab. I) die zugehörigen Schlagweiten ermittelt,

Tabelle I.

Dunkelraum cm	Schlagweite mm	Kathodenfall Volt
1	0,45	2643
2	0,8	4020
3	1,4	6921
4	2,2	8919
5	3,0	11677

und mit Hilfe von Beobachtungen Paschens[1]) über die Funkenspannung bei kleiner Schlagweite wurden dann die zugehörigen Werte des Kathodenfalles durch Interpolation berechnet.

1) F. Paschen, Wied. Ann. 37. p. 79. 1889.

§ 3. *Der Doppler-Effekt bei den Funkenlinien.* — Wie schon erwähnt wurde, hat bereits Paschen den Doppler-Effekt bei den sogenannten Funkenlinien des Sauerstoffs an den Kanalstrahlen beobachtet. Ich habe ihn ebenfalls an diesen Linien auf allen Spektrogrammen von den Kanalstrahlen beim Verlauf im Visionsradius erhalten. Die folgende Tabelle vereinigt diejenigen Funkenlinien, welche den Doppler-Effekt auf meinen Spektrogrammen zeigen.

Tabelle II.

Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität
3955	2	4348	2
3973	4	4350	2
3983	3	4352	2
4070	6	4415	6
4072	6	4417	6
4076	6	4592	5
4120	3	4597	5
4186	4	4639	4
4191	5	4642	7
4318	2	4650	8
4320	3	4651	6
4346	2	4662	6

Diese Tabelle enthält sämtliche Linien, an denen Paschen den Doppler-Effekt beobachtete, und außerdem noch die Linien λ 3955 und λ 3983. Über die Linie λ 3955 außert Paschen folgende Vermutung: „Die starke Linie 3954,8 des Runge-Paschenschen Verzeichnisses der Linien des Sauerstoffspektrums, welche aber keiner der vermuteten oder gefundenen Serien angehört, ist im Kanalstrahlenlichte sehr schwach und gehört daher wohl nicht zum Serienspektrum.“ Diese Vermutung Paschens wird durch meine Beobachtungen als richtig erwiesen. Die Linie 3955 zeigt nämlich auf meinen Spektrogrammen den Doppler-Effekt in derselben Intensität, Art und Größe wie die Funkenlinien des Sauerstoffs; sie gehört darum zweifellos zu diesen Linien, nicht zu den Serien.

Die Doppler-Effekte der Linien der Tab. II zeigen alle die gleiche maximale Größe und das gleiche Aussehen, soweit die variable Dispersion im prismatischen Spektrum einen Vergleich zuläßt; außerdem ist bei allen Linien das Verhältnis der bewegten zur ruhenden Intensität angenähert das gleiche;

für 8920 Volt Kathodenfall ist es ungefähr 1,5 bis 2. An denjenigen Linien der Tab. III, welche die genauesten Messungen zuließen, habe ich den maximalen Doppler-Effekt ($\Delta\lambda_m$) gemessen und daraus die entsprechende maximale Geschwindigkeit $v_m = 3 . 10^{10}(\Delta\lambda_m/\lambda)$ berechnet. Der mittlere Wert des Kathodenfalles V, welcher diese maximale Geschwindigkeit der Kanalstrahlen (im Mittel $v_m = 3{,}2 . 10^7$ cm . sec^{-1}) erzeugte, betrug 8920 Volt.

Tabelle III.

Wellenlänge	$\Delta\lambda_m$	Geschwindigkeit v_m
3973,7	2,81	2,12 . 10^7 cm . sec^{-1}
4070,7	3,10	2,29
4119,8	3,38	2,46
4186,5	3,52	2,52

Macht man die Annahme, daß die Träger dieser Linien den Kathodenfall ganz und ohne Zusammenstoß durchliefen und auch hinter der Kathode keine kinetische Energie auf irgendeine Weise einbüßten, so berechnet sich ihr Verhältnis von elektrischer Ladung zur Masse gemäß der Gleichung

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{v_m^2}{2 . V} = \frac{\Delta\lambda_m^2 . 3^2 . 10^{20}}{2 . V . \lambda^2}$$

zu 574 magnetischen Einheiten. Für ein einwertiges Sauerstoffatomion, d. h. ein Sauerstoffatom, welches ein negatives Elektron verloren hat, besitzt ε/μ den Wert 600. Man könnte nun geneigt sein, wie es Paschen (seine Werte für ε/μ liegen zwischen 546 und 180) getan hat, zu folgern, daß der Träger der Funkenlinien des Sauerstoffs ein einwertiges positives Sauerstoffion sei. Indes halte ich diese Folgerung nicht für richtig. Jene Annahme über die Erhaltung der kinetischen Energie der Kanalstrahlen entspricht nämlich nicht den Tatsachen; indem die Kanalstrahlen das Gas durchlaufen und Licht ausstrahlen, verlieren sie notwendig kinetische Energie. Ich habe bereits für den Fall[1]) des Wasserstoffs gezeigt, daß die wirkliche maximale kinetische Energie der Kanalstrahlen immer um 30—60 Proz. kleiner ist, als dem wirkenden Kathodenfall entspricht. Würden wir demnach annehmen, daß im vorliegenden Falle die wirkliche maximale kinetische Energie

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 21. p. 415. 1906.

der Kanalstrahlen nur einem Drittel des Kathodenfalles entspricht, so erhielten wir für den Träger der Funkenlinien des Sauerstoffs den Wert $\varepsilon / \mu = 1722$, und daraus würde folgen, daß er ein zweiwertiges oder dreiwertiges positives Sauerstoffion ist. Aber auch diese Annahme wird vielleicht noch nicht den wirklichen Verhältnissen gerecht. Es ist möglich, daß die wirkliche maximale kinetische Energie der Träger der Funkenlinien noch beträchtlich kleiner ist als ein Drittel des Kathodenfalles. Denn das Sauerstoffatom besitzt einerseits eine 16mal größere Masse als das Wasserstoffatom; die Kanalstrahlen in Sauerstoff werden darum häufiger als in Wasserstoff mit neutralen Gasmolekülen zusammenstoßen; andererseits besitzt Sauerstoff eine viel größere Anzahl von Linien, welche eine beträchtliche bewegte Intensität haben; nach den Darlegungen, die ich an anderer Stelle[1]) gemacht habe, ist zu erwarten, daß die Kanalstrahlen, welche die Funkenlinien des Sauerstoffs emittieren, stärker durch die Ausstrahlung verzögert werden als die Wasserstoffkanalstrahlen. Über die Träger der Funkenlinien des Sauerstoffs läßt sich darum vorderhand nur das eine mit Sicherheit behaupten, daß sie positive Atomionen sind, die mehr als einwertig sind, also Sauerstoffatome, die mehr als ein negatives Elektron verloren haben.

Vergleicht man die Funkenspektrogramme der positiven Säule (Spektrogramme 12—16) mit den Spektrogrammen der Kanalstrahlen, so findet man folgendes: Alle oben angeführten Funkenlinien, welche den Doppler-Effekt intensiv zeigen, sind im Funkenspektrum intensiv und scharf. Außer ihnen kommen im Funkenspektrum noch zahlreiche andere Linien vor, die verbreitert und diffus sind. Diese diffusen Funkenlinien sind im Kanalstrahlenlichte wenig intensiv; über ihren Doppler-Effekt gestatten meine Spektrogramme keine sichere Aussage; wenn sie dem Sauerstoff angehören, wie es wahrscheinlich ist, gehören sie jedenfalls zu einer anderen Gruppe von Linien als die scharfen Funkenlinien.

§ 4. *Die Zugehörigkeit von λ 4368 und λ 3947 zu den Serien.* — C. Runge und F. Paschen haben mit Hilfe der bekannten Rydbergschen Formeln aus den Konstanten der zweiten

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 8. p. 913. 1907.

Nebenserie von Triplets des Sauerstoffs die ersten Glieder einer zu erwartenden Hauptserie von Triplets berechnet, sie fanden für die stärksten Komponenten die Schwingungszahlen 12042 und 24379. In der Tat liegen nun bei den etwas größeren Schwingungszahlen 12863 und 25326 intensive Triplets von den Wellenlängen λ 7770 und λ 3947. Runge und Paschen vermuten darum, daß sie hiermit eine Hauptserie von Triplets aufgefunden haben; dieses Resultat darf als Tatsache an sich und als Bestätigung der von Rydberg aufgestellten Relationen ein hervorragendes Interesse beanspruchen. Für die zwei folgenden Glieder dieser Triplethauptserie berechneten Runge und Paschen die Wellenlängen 3334 und 3117. Sie bemerken dazu l. c. p. 666: „Diese Linien haben wir nicht gefunden. Es kann aber sein, daß der Abfall der Intensität, der in allen Hauptserien stärker ist als in den Nebenserien, hier so groß wird, daß die fraglichen Linien für unsere Expositionen noch nicht merklich sind. Freilich hat 3947 noch so große Energie, daß wir weitere Linien auch bei den angewendeten Expositionen erwartet hätten.“ Nun haben Runge und Paschen ihre Sauerstoffspektrogramme an einer Geisslerröhre mit Längsdurchsicht aufgenommen, das Licht der emittierenden Kapillare mußte eine ziemlich lange Strecke im verdünnten durch die Entladungen ozonisierten Sauerstoff zurücklegen, bis es durch das Quarzfenster austrat. Das in der Geisslerröhre vorhandene Ozon konnte darum die ultravioletten Emissionslinien der Kapillare zum Teil absorbieren; denn nach E. Ladenburg und E. Lehmann[1]) reicht bei großer Konzentration die vollkommene Absorption des Ultraviolett durch Ozon bis λ 3388. Aus diesem Grunde erschien es wünschenswert, einmal die ultraviolette Emission des Sauerstoffs für den Fall zu untersuchen, daß das emittierte Licht nur eine ganz kurze Strecke im ozonisierten Sauerstoff zurückzulegen hat. Dies war ein Grund, weshalb ich mit dem kleinen Quarzspektrographen die bereits erwähnten Aufnahmen an der positiven Lichtsäule in Sauerstoff machte. Die Kapillare der Geisslerröhre stand hierbei parallel dem Spalt und dicht vor ihm. Der Druck in den Röhren variierte zwischen 5 und

1) E. Ladenburg u. E. Lehmann, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. 7. p. 130. 1907.

50 mm, parallel zum Induktorium war eine Kapazität, vor die Röhre eine Funkenstrecke geschaltet; Druck und Stärke der Entladung waren so gewählt, daß bei okularer Beobachtung die Tripletserien intensiv erschienen. Auf den erhaltenen besten Spektrogrammen sind neben den Sauerstofflinien die Serienlinien des Wasserstoffs, die sogenannten ultravioletten Wasserdampfbanden, die Kohlenstofflinie 2479 und in geringer Intensität die Siliziumlinien λ 2514, λ 2516 und λ 2519 sichtbar. In der nachstehenden Tab. IV sind alle Linien, außer den genannten, eingetragen, welche auf den Spektrogrammen unterhalb λ 3750 sichtbar sind.

Tabelle IV.

Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität
3112	1	3408	5
3270	1	3473	8
3287	3	3713	3
3310	2	3727	3
3365	1	3750	5
3390	1		

Wie man sieht, liegen in der Nähe der von Runge und Paschen berechneten Wellenlängen λ 3334 und λ 3117 etwas unterhalb derselben zwei Linien, nämlich λ 3310 und λ 3112; dazu sei bemerkt, daß die Spektrogramme außerdem in großer Intensität die Linie 3947 zeigen. Damit ist die Wahrscheinlichkeit gewachsen, daß die Linien λ 7770 und λ 3947 in der Tat den Anfang einer Triplethauptserie darstellen, deren folgende Glieder bei λ 3310 und λ 3112 liegen. Die Entscheidung hierüber kann freilich erst durch eine verbesserte Untersuchung mit größerer Dispersion gebracht werden, welche zeigt, daß die Linien λ 3310 und λ 3112 in Wahrheit Triplets sind.

Da es mir gelang, gerade an den von Runge und Paschen für Hauptserienlinien erklärten Linien λ 4368 und λ 3947 den Doppler-Effekt in den Kanalstrahlen nachzuweisen, so ist die Feststellung wichtig, daß diese Linien mit den Nebenserien verkoppelt sind. Diese Feststellung möchte ich weniger in der Auffindung weiterer Glieder der Hauptserien als vielmehr in folgenden Tatsachen sehen. Die Intensität der Linien λ 4368 und λ 3947 verändert sich proportional

der Intensität der Nebenserien, nicht proportional der Intensität der Funkenlinien (vgl. § 7). Die zwei Linien verbreitern sich ebenso wie die Linien der Nebenserien bei Steigerung des Gasdruckes; sie zeigen nicht einen so intensiven Doppler-Effekt wie die Funkenlinien, sondern einen so wenig intensiven wie das Triplet λ 4773 der ersten Nebenserie.

§ 5. *Der Doppler-Effekt bei den Serienlinien λ 4773, λ 4368 und λ 3947.* — Die intensivsten Triplets und Duplets der Nebenserien des Sauerstoffs liegen im Roten, Gelben und Grünen. Nun ist aber in diesem Gebiet die Dispersion des mir zur Verfügung stehenden Spektrographen für die Untersuchung eines Doppler-Effektes von 3 Å. unzureichend. Es blieben mir darum lediglich das noch ziemlich intensive Triplet der ersten Nebenserie bei λ 4773, die von Runge und Paschen als ein Glied einer Duplethauptserie angesprochene Linie λ 4368 und die Triplethauptserienlinie λ 3947 zur Untersuchung auf den Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen übrig. Diese 3 Linien, besonders 4368 und 3947, besitzen einerseits eine große Intensität und liegen andererseits in Gebieten ausreichender Dispersion des mir zur Verfügung stehenden Spektrographen. Die Komponenten dieser zusammengesetzten Linien erscheinen auf meinen Spektrogrammen nicht getrennt; aus diesem Grunde seien sie hier kurz als Linien bezeichnet.

Die Linie λ 4773 erscheint auf 2 Spektrogrammen von der negativen Glimmschicht und auf dem 1. Spektrogramm von den Kanalstrahlen bei kleinem Kathodenfall auf ihren beiden Seiten scharf und in ihrer ganzen Breite gleichmäßig dunkel. Auf den Spektrogrammen von den Kanalstrahlen bei großem Kathodenfall (Verlauf im Visionsradius) erscheint sie dagegen verbreitert und unscharf, und zwar ist ihr brechbarerer Rand unschärfer als ihr roter; ferner ist ihre brechbarere Hälfte intensiver als ihre andere. Nach einem sorgfältigen Vergleich aller in Betracht kommenden Spektrogramme unterliegt es für mich keinem Zweifel, daß diese Differenz im Aussehen der Linie, Unschärfe des brechbareren Randes und größere Intensität in der brechbareren Hälfte aus dem Auftreten eines Doppler-Effektes auf der brechbareren Seite der Linie sich erklärt. Die Größe des Effektes ist infolge der unzureichenden Dispersion in diesem Gebiete leider nicht meßbar.

Auf der brechbareren Seite der Linie 4368 liegt in 0,15 mm Abstand von ihr eine wenig intensive Linie, wie es scheint, eine zusammengesetzte Linie. Auf den Spektrogrammen von der negativen Glimmschicht sowie auf dem 1. Spektrogramm von den Kanalstrahlen bei kleinem Kathodenfall ist der Zwischenraum zwischen dieser Linie und λ 4368 hell; auf den Spektrogrammen von den Kanalstrahlen bei großem Kathodenfall ist er dagegen ziemlich stark geschwärzt, so daß die beiden Linien zusammengewachsen sind, und zwar ist auf diesen Spektrogrammen der nach Rot liegende Rand von λ 4368 vollkommen scharf, der brechbarere Rand dagegen verschwimmt auf den intensiveren Spektrogrammen in die sich anschließende Schwärzung bis zu jener Bandenlinie. Ein Vergleich der in Betracht kommenden Spektrogramme macht es sicher, daß diese Schwärzung auf der brechbareren Seite der Linie 4368 ein Doppler-Effekt ist. Da er mit der störenden erwähnten Linie verwachsen ist, so ist eine Messung seiner Größe leider nicht möglich. Wenn ich den Nachweis des Doppler-Effektes bei der Linie 4368 als gesichert betrachte, so habe ich auch auf einen zweiten störenden Umstand Rücksicht genommen. Dicht neben der Linie λ 4368,5 bei λ 4367,5 liegt nämlich eine schwache Funkenlinie. Deren ruhende Intensität ist indes in den Kanalstrahlen so gering, daß es ausgeschlossen ist, daß der relativ viel intensivere Doppler-Effekt von λ 4368 dieser Funkenlinie angehört.

Am deutlichsten tritt der Doppler-Effekt bei der Linie λ 3947 hervor. In einem Abstand von 0,24 mm folgt auf sie nach Ultraviolett zu die Aluminiumlinie λ 3944 und dicht vor dieser, indes kaum sichtbar, die Funkenlinie λ 3945. Auf den Spektrogrammen von der negativen Glimmschicht ist der Zwischenraum zwischen den zwei Linien λ 3947 und λ 3944 vollkommen klar, ebenso der nach Rot zu auf die Linie λ 3947 folgende Raum. Auf den intensiven Spektrogrammen von den Kanalstrahlen (Verlauf im Visionsradius) ist der Zwischenraum durch eine allerdings wenig intensive, aber deutliche Schwärzung zugedeckt. Es ist ausgeschlossen, daß diese Schwärzung durch eine seitliche Strahlung der Aluminiumlinie λ 3944 bewirkt ist; der nach Rot zu liegende Raum hinter der noch stärkeren Aluminiumlinie λ 3962 ist nämlich vollkommen klar, und eine

besonders intensive Kontrollaufnahme mit dem kondensierten Aluminiumfunken lieferte die beiden Linien λ 3944 und λ 3962 auf klarem Grunde ohne Überstrahlung. Leider läßt nun auch bei λ 3947 die Gegenwart der Linie λ 3944 eine genaue Messung des maximalen Doppler-Effektes und somit eine Berechnung der Geschwindigkeit des Trägers der Linie nicht zu. Ich versuchte wohl, ein Spektrogramm ohne die Aluminiumlinien zu erhalten, indem ich die Aluminiumelektroden durch Messingelektroden ersetzte. Obwohl ich diesen Versuch an zwei Röhren machte, erzielte ich doch keinen Erfolg; die Zerstäubung des Messings in Sauerstoff ist nämlich sehr stark; sie hatte schon während der mühsamen Reinigung der Röhren statt und war noch stärker während der Exposition. Nachdem die Zerstäubung beträchtlich vorgeschritten war, sprang der starke Entladungsstrom auf den Belag der Glaswand über und brachte diese zum Springen. Mit der einen Röhre erzielte ich eine Expositionsdauer von 1 Stunde, mit der anderen nur von 0,5 Stunden; nötig aber wäre eine Expositionsdauer von mindestens 4 Stunden gewesen.

Gemäß dem Vorstehenden kann der Nachweis als gesichert gelten, daß auch die Serienlinien des Sauerstoffs in den Kanalstrahlen den Doppler-Effekt zeigen; über dessen maximale Größe wissen wir indes nur so viel, daß sie diejenige des Effektes bei den Funkenlinien nicht überschreitet.

Ein sehr großer Unterschied besteht hinsichtlich der Intensität des Doppler-Effektes zwischen den Funkenlinien und den Serienlinien des Sauerstoffs. Während bei jenen für 8900 Volt Kathodenfall die bewegte Intensität zur ruhenden Intensität wie 1,5 : 1 sich verhält, ist dies Verhältnis bei den Serienlinien ungefähr 1 : 15. Und der kleine Wert der bewegten Intensität (Doppler-Effekt) der Serienlinien des Sauerstoffs ist wohl auch der Grund, warum Hr. Paschen den Doppler-Effekt bei den Serienlinien nicht zu beobachten vermochte. Einen ungefähren Vergleich der Intensitäten der beiderseitigen Spektrogramme ermöglichen folgende Angaben. Hr. Paschen schreibt: „Die starke Linie 3954,8 des Runge-Paschenschen Verzeichnisses .... ist im Kanalstrahlenlicht sehr schwach.“ Meine Spektrogramme zeigen diese Linie und ihren Doppler-Effekt in beträchtlicher Intensität; es ließen

sich an diesem sogar Messungen ausführen, und ich möchte hierzu noch ausdrücklich bemerken, daß ich keines meiner Spektrogramme mit Uran verstärkt habe. Ferner schreibt Hr. Paschen mit bezug auf die Funkenlinien: „Die Doppler-Effekte dieser Linien waren wie die Linien selbst nur lichtschwach.“ Auf meinen intensiven Spektrogrammen zeigen dagegen die obenerwähnten Linien in ihrer größeren Mehrheit sowie ihre Doppler-Effekte eine tiefe Schwärzung und sind als sehr lichtstark zu bezeichnen.

§ 6. *Der Doppler-Effekt bei den Aluminiumlinien λ 3944 und λ 3962.* — Die Aluminiumlinien λ 3944 und λ 3962 stellen das erste Glied einer zweiten Nebenserie von Duplets dar. Zu den spektralanalytischen Untersuchungen an Kanalstrahlen verwandte ich zumeist Elektroden aus Aluminium; ich erhielt bei allen Gasen, die ich bis jetzt untersuchte, jene Aluminiumlinien von der negativen Glimmschicht und von den Kanalstrahlen; indes zeigten sie in diesen bei allen meinen früheren Untersuchungen keinen Doppler-Effekt, also keine bewegte, sondern nur eine ruhende Intensität. Das Auftreten von ruhender Intensität der Aluminiumlinien in den Kanalstrahlen bietet der Erklärung keine Schwierigkeit; infolge der immer vorhandenen, wenn auch geringen Zerstäubung des Aluminiums gelangen Aluminiumatome sowohl hinter wie vor die Kathode; hier werden sie von Kanalstrahlen oder Kathodenstrahlen getroffen und ionisiert; die so entstehenden Aluminiumionen emittieren dann infolge der Erschütterung bei ihrer Entstehung ruhende Serienlinien. Nimmt man diese Erklärung an, dann bleibt aber unverständlich, warum die Aluminiumlinien in den Kanalstrahlen nicht auch den Doppler-Effekt zeigen sollen. Einige der an der Grenze des Kathodendunkelraumes entstehenden positiven Aluminiumionen müssen doch von der elektrischen Kraft erfaßt und nach der Kathode zu getrieben werden, um dann durch deren Kanäle als Kanalstrahlen hinter ihr auszutreten; in diesen müssen sie dann infolge ihrer großen kinetischen Energie ihre Serienlinien emittieren und somit an ihnen den Doppler-Effekt zeigen. Daß ich in meinen früheren Untersuchungen an den Aluminiumlinien keinen Doppler-Effekt beobachtete, erklärte ich mir daraus, daß die Intensität des Effektes bei ihnen wohl zu gering auf meinen Spektro-

grammen war, als daß der Doppler-Effekt hätte sichtbar werden können. Bei den vorliegenden neuen Untersuchungen mit Hilfe des verwendeten lichtstarken Spektrographen erhielt ich nun in der Tat den Doppler-Effekt bei den zwei Aluminiumlinien λ 3962 und λ 3944. Daß der verbreiterte Streifen auf der ultravioletten Seite der Linien nicht durch sekundäre Störungen vorgetäuscht wurde, kontrollierte ich durch den Vergleich der Kanalstrahlenspektrogramme mit den Spektrogrammen von der negativen Glimmschicht und mit einem intensiven Spektrogramm, das ich vom kondensierten Aluminiumfunken aufnahm. Die bewegte Intensität verhält sich zur ruhenden Intensität der beiden Linien ungefähr wie 1 : 10. Die Messung des maximalen Effektes lieferte bei der Linie λ 3962 den Wert $\Delta \lambda_m = 2,49$ Å. und somit eine maximale Geschwindigkeit

$$v_m = c \frac{\Delta \lambda_m}{\lambda} = 1,89 \,.\, 10^7 \text{ cm} \,.\, \text{sec}^{-1}.$$

Macht man auch hier wieder die nicht genaue Annahme, daß die maximale kinetische Energie dem ganzen wirksamen Kathodenfall entspricht, so berechnet sich für das Verhältnis von Ladung zur Masse des Linienträgers der Wert $\varepsilon / \mu = 200$ in magnetischem Maß. Für ein einwertiges Aluminiumion ist als Wert von ε / μ die Zahl 352 zu erwarten. Ob der Träger der zweiten Dupletserie des Aluminiums ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Atomion ist, möchte ich aus den im § 3 dargelegten Gründen nicht entscheiden.

Der Nachweis für den Fall von Aluminiumelektroden, daß die Serienlinien des Elektrodenmetalles in den Kanalstrahlen den Doppler-Effekt zeigen, besitzt insofern einige Wichtigkeit, als mit ihm auf spektralanalytischem Wege auch der Beweis geführt ist, daß die Atomionen des Elektrodenmetalles an der Bildung von Kanalstrahlen sich beteiligen.

§ 7. *Vergleichende Charakteristik der Spektra des Sauerstoffs.* — Außer dem Serien- und dem Funkenspektrum besitzt Sauerstoff noch zwei Bandenspektra. Das eine, das negative Bandenspektrum, ist zuerst von A. Wüllner[1]) in der negativen Glimmschicht beobachtet und von A. Schuster[2]) genauer beschrieben worden. Ich habe von ihm zwei Spektrogramme

1) A. Wüllner, Wied. Ann. 8. p. 263. 1879; 38. p. 633. 1889.
2) A. Schuster, Phil. Trans. 170. p. 37. 1889.

aufgenommen, eins an der negativen Glimmschicht und eins an den Kanalstrahlen. Das negative Bandenspektrum ist nämlich auch in dem Kanalstrahlenlicht enthalten; bei seiner Aufnahme an den Kanalstrahlen war der Spektrograph so gestellt, daß kein Licht von der negativen Glimmschicht in den Spalt gelangen konnte. Auf meinen Spektrogrammen sind sechs negative Sauerstoffbanden sichtbar. In der Tab. V sind die ungefähren Wellenlängen ihrer Kanten sowie ihre Intensität in relativem Maße angegeben.

Tabelle V.

Nummer	Wellenlänge $\mu\mu$	Intensität
1	640	5
2	600	6
3	592	2
4	563	8
5	530	5
6	500	1

Die Banden Nr. 1, 2, 4, 5, 6 scheinen regelmäßig in einer Gruppe angeordnet zu sein, die Bande Nr. 3 dürfte einer zweiten Gruppe angehören; zu dieser scheinen zwei weitere Banden zu gehören, von denen die eine bei λ 623 $\mu\mu$ beginnt, während der Anfang der anderen in das Ende der Bande 4 fällt. Sämtliche Banden zeigen denselben regelmäßigen Bau; sie laufen in der Richtung Rot–Ultraviolett; ihr Kopf besteht aus fünf scharfen breiten Linien, die wahrscheinlich zusammengesetzt sind, und einer sechsten intensiven Linie; hinter dieser fällt die Intensität der weiteren Bandenlinien rasch ab. Eine genaue Untersuchung der negativen Sauerstoffbanden mit einer größeren Dispersion, als sie mir zur Verfügung stand, dürfte interessante Resultate ergeben.

Die positive Lichtsäule besitzt in Sauerstoff für Entladungen ohne Kondensator und Funken nur eine geringe Intensität. Sie zeigt außer den Serienlinien noch ein sehr wenig intensives kontinuierliches Spektrum. Dieses ist bereits von A. Wüllner und A. Schuster beobachtet worden. Seine Intensität hat ein Maximum im Grüngelb; sie kann durch Erhöhung der Stromstärke nur wenig gesteigert werden, abweichend von dem gewöhnlichen Verhalten der Emissionsspektra der positiven Säule.

Sein grüngelbes Licht ist auch in der negativen Glimmschicht und im Kathodendunkelraum bei niedrigen Drucken, ferner rings um die positive Säule außerhalb der Strombahn bei höheren Drucken wahrnehmbar. Aus diesen Gründen vermute ich, daß dieses kontinuierliche Emissionspektrum des Sauerstoffs gar nicht zu den eigentlichen mit der Ionisierung verknüpften Emissionsspektren gehört; es mag entweder einer Verunreinigung des Sauerstoffs zuzuschreiben sein, oder noch wahrscheinlicher ist, daß es das Emissionsspektrum des Ozons darstellt; ihm analog besteht nämlich dessen Absorptionsspektrum aus kontinuierlichen breiten, verwaschenen Banden und hat seine größte Intensität im Grüngelb. Da gemäß dem Vorstehenden die Zugehörigkeit des sogenannten kontinuierlichen Emissionsspektrums des Sauerstoffs fraglich erscheint, so sei es von der weiteren Diskussion ausgeschlossen.

Da ich vermutete, daß das Linienspektrum der positiven Lichtsäule bei Sauerstoff ebenso wie bei Stickstoff von der Emission eines „positiven" Bandenspektrums begleitet sei, so war für mich ein zweiter Grund gegeben, die Lichtemission der positiven Säule im Ultraviolett mit einem Quarzspektrographen zu untersuchen. Es ergab sich indes, daß im Ultraviolett bis λ 2400 jedenfalls keine intensiven Sauerstoffbanden liegen. Nun aber hat bereits V. Schumann[1]) im äußersten Ultraviolett an der positiven Säule in Sauerstoff die Emission eines Bandenspektrums beobachtet. Er macht hierüber folgende Angaben: „Das Emissionsspektrum des Sauerstoffs besteht aus drei kontinuierlichen Maxima, von denen das brechbarste das intensivste ist. Es liegt ungefähr bei λ 185 $\mu\mu$. Die Beobachtung dieser Maxima ist mit beträchtlicher Schwierigkeit verbunden, wegen ihrer geringen photographischen Wirksamkeit und wegen des gleichzeitigen Erscheinens der Kohlenoxydbanden. — Noch war es möglich, trotz zahlreicher Versuche, brechbarere Strahlen als diejenigen des Maximums bei ungefähr 185 $\mu\mu$ herauszuholen. Es ist wohl anzunehmen, daß die Sauerstoffschicht zwischen der Öffnung der Kapillare und dem Fenster der Geisslerröhre den geringen Erfolg dieses Suchens durch ihren Mangel an Durchlässigkeit mitverur-

1) V. Schumann, Smithsonian Contributions Nr. 1418. p. 16.

sachte.“ Ob diese Absorption im nicht durchströmten Sauerstoff das kontinuierliche Aussehen der von Schumann entdeckten positiven Sauerstoffbanden zur Folge hat, ob sie nach Rot zu abschattiert sind, ob im Ultrarot andere zu ihnen gehörige Banden liegen, oder ob ihnen das sichtbare kontinuierliche Emissionsspektrum des Sauerstoffs zuzuordnen ist, sind offene Fragen.

Die Tab. VI, p. 827, enthält Angaben über die relativen Intensitäten der verschiedenen Spektra des Sauerstoffs, soweit meine Spektrogramme einen rohen Vergleich zulassen; ihnen ist die Angabe Schumanns über die positiven Banden beigefügt. In der letzten Kolumne ist der Träger des einzelnen Spektrums bezeichnet, soweit die bisherige leider noch recht lückenhafte Erfahrung eine Vermutung zuläßt; die Bezeichnung „System: Ion + Elektron“ soll entsprechend einer von mir geäußerten Hypothese zum Ausdruck bringen, daß das betreffende Bandenspektrum bei der Wiederanlagerung negativer Elektronen an positive Ionen emittiert werde.

Die Erscheinung, daß die ruhende Intensität der Serienlinien in der negativen Glimmschicht mäßig, in den Kanalstrahlen sehr groß ist, während die bewegte Intensität hier sehr klein ist, dürfte sich in folgender Weise erklären. Dank ihrer großen kinetischen Energie erzeugen die Kathodenstrahlen in der negativen Glimmschicht überwiegend hochwertige Sauerstoffionen, wenige ein- oder zweiwertige Ionen; darum ist die bei der Ionisierung zur Emission kommende ruhende Intensität der Serienlinien in der Glimmschicht klein, diejenige der Funkenlinien groß. Da demnach am Ende des Dunkelraumes überwiegend hochwertige Ionen vorhanden sind, so beteiligen sich schon vor der Kathode nur wenige niederwertige Ionen (Träger der Serienlinien) an der Bildung der Kanalstrahlen; und ein Teil dieser niederwertigen Kanalstrahlen mag hinter der Kathode infolge von Zusammenstößen mit Gasmolekülen weitere negative Elektronen verlieren und somit in hochwertige Kanalstrahlen (Träger von Funkenlinien) übergehen. Unter diesen Umständen muß dann die bewegte Intensität der Serienlinien hinter der Kathode sehr klein, diejenige der Funkenlinien relativ sehr groß sein. Daß andererseits die ruhende Intensität der Serienlinien hinter der Kathode groß ist, erklärt sich daraus, daß hier die langsamen sekundären Kathoden-

Tabelle VI.

Spektrum	Intensität					Vermutlicher Träger
	Positive Säule niedriger Temperatur	Positive Säule hoher Temperatur	Negative Glimmschicht	Kanalstrahlen ruhende Intensität	Kanalstrahlen bewegte Intensität	
Serienlinien (Duplet- und Tripletserien)	mäßig	mäßig	mäßig	sehr groß	sehr klein	Positives Sauerstoffion A
Scharfe Funkenlinien	sehr gering	groß	sehr groß	groß	groß	Mehrwertiges positives Sauerstoffion B
Diffuse Funkenlinien	sehr gering	groß	mäßig	mäßig	sehr klein	?
Positive Banden	mäßig	?	?	?	—	System: Ion A + Elektron
Negative Banden	nicht merkbar	?	sehr groß	groß	—	System: Ion B + Elektron

Tabelle VII.

Art des Spektrums	Spektrale Lage	Charakteristik	Vermutlicher Träger
Schumannsche Banden	Nähe von λ 185 $\mu\mu$	14 nach längeren Wellen zu abschattierte Linienbanden	Sauerstoffatom?
Terr. Sauerstoffbanden	Rot und Ultrarot	3 nach längeren Wellen zu abschattierte Banden	zweiatomiges Molekül
Janssensche Banden	Rot bis Ultraviolett	zahlreiche unscharfe kontinuierliche Banden	Ozon?
Ozonbanden	Ultrarot bis Ultraviolett	zahlreiche unscharfe kontinuierliche Banden	dreiatomiges Molekül (Ozon)
Banden von Ladenburg und Lehmann	Rot bis Gelb	mehrere kontinuierliche Banden	mehratomiges Molekül

strahlen sowie die Kanalstrahlen viele niederwertige Ionen aus neutralen Atomen durch ihren Stoß erzeugen und infolge dieser Ionisierung die Serienlinien zur Emission bringen.

Um das Bild von dem spektralanalytischen Reichtum des Sauerstoffs vollständig zu machen, sei hier noch in der Tab. VII, p. 827, eine Übersicht über die Absorptionsspektra des Sauerstoffs gegeben, welche charakteristisch sind für seinen molekularen Zustand. Gemäß meinen Darlegungen [1]) über den Ursprung der Bandenspektra sind die elektrischen Zentra dieser Spektra gesättigte bzw. gelockerte negative Valenzelektronen. Das von Schumann [2]) beobachtete ultraviolette Absorptionsspektrum des Sauerstoffs dagegen ist vermutlich charakteristisch für das Sauerstoffatom, indem es wahrscheinlich mit dem ultravioletten Emissionsspektrum der positiven Lichtsäule koinzidiert und der Wiederanlagerung eines von ihm abgetrennten Elektrons seinen Ursprung verdankt; die ultraviolette Absorption des Sauerstoffs ist nämlich, wie Ph. Lenard [3]) fand, von Ionisierung begleitet.

Zu der Tab. VII seien noch folgende Literaturangaben gefügt. K. Ångström [4]) hat im Ultrarot vier Absorptionsbänder des Ozons gefunden, nämlich bei λ 4,8, λ 5,8, λ 6,7, λ 9,1 bis 10,0 μ. Die Bande bei λ 4,74 μ haben auch E. Warburg und G. Leithäuser [5]) beobachtet. Über neue weder dem zwei- noch dem dreiatomigen Sauerstoff angehörige Banden des Sauerstoffs haben E. Ladenburg und E. Lehmann [6]) Beobachtungen mitgeteilt.

§ 8. *Übersicht über die bisherigen Beobachtungen des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen.* — Die Tab. VIII gibt eine Übersicht über die Beobachtungen, welche bis jetzt von verschiedenen Autoren über den Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen angestellt worden sind. Die Elemente sind in ihr nach ihrer Zugehörigkeit zu den aufeinanderfolgenden Vertikalreihen

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 9. p. 85. 1908.
2) V. Schumann, Smithsonian Contributions Nr. 1413. p. 15.
3) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. 1. p. 486. 1900; 3. p. 298. 1900.
4) K. Ångström, Arkiv f. Mat., Astron. och Fysik 1. p. 347. 1904.
5) E. Warburg u. G. Leithäuser, Berliner Ber. 1908. p. 148.
6) E. Ladenburg u. E. Lehmann, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 7. p. 132. 1906.

Element	Spektrallinien	Intensität ruhende	Intensität bewegte	Vermutlicher Träger	Beobachter
Wasserstoff	1. Nebenserie von Duplets	klein	groß	einwertiges Atomion	J. Stark[1]), M. Wien u. R. Strasser[2]), F. Paschen[3])
Lithium	Hauptserie v. Duplets	beob.	beob.	„ „	E. Gehrcke u. O. Reichenheim[4])
Natrium	Hauptserie v. Duplets	beob.	beob.	„ „	
Kalium	Hauptserie v. Duplets	sehr groß	groß	„ „	J. Stark u. K. Siegl[5])
Quecksilber	1. und 2. Nebenserie von Triplets	groß	mäßig	ein- oder mehrwertige Atomionen	J. Stark, W. Hermann u. S. Kinoshita[6])
	Liniengruppe A	groß	groß		
	Liniengruppe B	groß	sehr klein		
Aluminium	2. Nebenserie von Duplets	sehr groß	klein	ein- oder mehrwertiges Atomion	J. Stark
Kohlenstoff	Funkenlinien	klein	groß	mehrwertige Atomionen	S. Kinoshita[7]), J. Stark u. H. Rau[8])
Stickstoff	Liniengruppe C u. E	mäßig	groß	ein- oder mehrwertige Atomionen	W. Hermann[9])
	Liniengruppe F	sehr groß	mäßig		
Sauerstoff	Haupt u. Nebenserien von Duplets u. Triplets	groß	sehr klein	ein- oder mehrwertige Atomionen	J. Stark
	scharfe Funkenlinien	groß	groß	mehrwertige Atomionen	F. Paschen[10]), J. Stark
	diffuse Funkenlinien	mäßig	unsicher	?	J. Stark
Helium	einfache u. Dupletserien	groß	klein	ein- oder mehrwertige Atomionen	H. Rau[11]), E. Dorn[12])
Argon	Linien des „blauen“ Spektrums	beob.	beob.	Atomionen	E. Dorn[12])

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. **7.** p. 255. 1906; Ann. d. Phys. **21.** p. 438. 1906. — 2) M. Wien u. B. Strasser, Physik. Zeitschr. **7.** p. 744. 1906. — 3) F. Paschen, Ann. d. Phys. **23.** p. 251. 1907. — 4) E. Gehrcke u. O. Reichenheim, Physik. Zeitschr. **8.** p. 724. 1907. — 5) J. Stark u. K. Siegl, Ann. d. Phys. **21.** p. 457. 1906. — 6) J. Stark, W. Hermann u. S. Kinoshita, Ann. d. Phys. **21.** p. 462. 1906. — 7) S. Kinoshita, Physik. Zeitschr. **7.** p. 355. 1906. — 8) J. Stark, Physik. Zeitschr. **8.** p. 397. 1907. — 9) W. Hermann, Physik. Zeitschr. **7.** p. 567. 1906. — 10) F. Paschen, Ann. d. Phys. **23.** p. 262. 1907. — 11) H. Rau, Physik. Zeitschr. **8.** p. 360, 399. 1907. — 12) E. Dorn, Physik. Zeitschr. **8.** p. 589. 1907.

des periodischen Systems geordnet. Allein die vorletzte Reihe, die Halogenreihe, ist in der Tabelle mit keinem Element vertreten; es ist nämlich noch für kein Element dieser Reihe die Lichtemission ihrer Kanalstrahlen untersucht worden; es ist wohl nicht zu zweifeln, daß auch die Funkenlinien dieser Elemente den Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen zeigen werden.

Fassen wir die Serienlinien, ferner die im Lichtbogen und Funken erscheinenden Linien, die bis jetzt noch nicht in Serien geordnet sind, unter der Bezeichnung „Linienspektra" zusammen, so können wir auf Grund der nachstehenden Tabelle folgenden allgemeinen Satz[1]) aussprechen, der bis jetzt allen Prüfungen standgehalten hat: die Träger der Linienspektra der chemischen Elemente sind ihre positiven Atomionen. Dazu tritt als weiteres spezielles Resultat der Satz: Wie die spektralanalytische Untersuchung zeigt, kann ein Atom desselben chemischen Elementes positive Atomionen von verschiedener Wertigkeit bilden, also durch die elektrische Dissoziation eins oder mehrere negative Elektronen verlieren.

Gegen die experimentelle Begründung der zwei vorstehenden Sätze dürfte wenig einzuwenden sein. Dagegen scheint mir ein früher von mir aufgestellter Satz nicht genügend experimentell begründet zu sein, nämlich die Folgerung, daß Dupletserien von einwertigen, Tripletserien von zweiwertigen positiven Atomionen emittiert werden. Ich kam zu dieser Folgerung durch einen Vergleich der Doppler-Effekte bei den Serienlinien des Wasserstoffs und bei den Linien des Quecksilbers. Seitdem ich indes mehr und mehr erkannt habe, daß die Bewegung von Kanalstrahlen verschiedener Art, welche von gleichem Kathodenfall erzeugt werden, durch Zusammenstöße und Ausstrahlung (vgl. § 3) verschieden stark gedämpft werden kann, halte ich das Resultat jenes Vergleiches für zweifelhaft und bin der Ansicht, daß es durch die bisherigen Beobachtungen nicht ausgeschlossen ist, daß dasselbe positive Atomion sowohl Duplet- als Tripletserien emittieren kann.

Noch ein wichtiges Resultat ist aus der obigen Tabelle zu entnehmen. Obwohl in der Chemie Helium und Argon keine Valenzen betätigen, vermögen sie doch unter dem Stoß

---

1) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen p. 447. Leipzig 1902.

der Kanal- und Kathodenstrahlen ebenso wie die übrigen Elemente negative Elektronen abzugeben und positive Atomionen in den Kanalstrahlen zu bilden. Hieraus dürfte zu folgern sein, daß die Zahl der Stufen der elektrischen Dissoziation, welche wir mit der Energiekonzentration in den Kathoden- und Kanalstrahlen erzielen können, nicht zu beschränken ist auf die Zahl der Valenzen, welche in der Chemie den einzelnen Elementen für die Erklärung der Struktur der Moleküle zugeschrieben werden. Folgen wir einem Gedankengange[1], den ich über die abtrennbaren neutralisierenden negativen Elektronen der chemischen Elemente entwickelt habe, so können wir diese Verhältnisse vielleicht in folgender Weise charakterisieren. In der Chemie betätigen sich beim Aufbau der Moleküle nur die an der Oberfläche der Atome liegenden negativen Elektronen (Valenzelektronen); die Wirkung der Kathoden- und Kanalstrahlen beschränkt sich dagegen nicht auf die an der Oberfläche der Atome liegenden negativen Elektronen, dank ihrer Energie, die gewaltig groß ist verglichen mit ihrer Masse, vermögen diese Strahlen auch aus dem Innern der Atome negative Elektronen herauszutreiben. Die Erfahrung der Spektralanalyse über die chemischen Atome reicht weiter als diejenige der Chemie; sie erschließt uns nicht bloß Erscheinungen an der Oberfläche, sondern auch Vorgänge im Innen der chemischen Atome.

Kombinieren wir endlich die Tatsache, daß die neutralen Atome vieler Elemente im zugänglichen Gebiet des Spektrums keine Linien besitzen, mit der ziemlich gesicherten Tatsache, daß sie im zugänglichen Spektrum dann gewisse Linien emittieren, wenn sie ein negatives Elektron verloren haben, und wieder ein davon verschiedenes Spektrum, wenn sie mehr negative Elektronen verloren haben, so liegt folgender Gedankengang nahe. Die Emissionszentra der Serien oder auch Funkenlinien sind gemäß dem Zeeman-Effekt ebenfalls negative Elektronen, sie müssen auch schon im neutralen Atom vorhanden sein, nur scheinen die Frequenzen ihrer Schwingungen so groß zu sein, daß sie im unzugänglichen Ultraviolett liegen. Wenn aber ein negatives Elektron, das im neutralen Atom

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 8. p. 883. 1907; 9. p. 85. 1908. Vgl. auch Jahrb. d. Rad. u. Elektronik 5. p. 124. 1908.

die Aufgabe hat, eine positive Ladung zu neutralisieren, aus dem Atom fortgenommen wird, so werden die Frequenzen jener Elektronen kleiner, sie rücken in das zugängliche Spektrum, analog dem Vorgang, daß durch Zurückdrehung der Schrauben, welche die Saiten eines Musikinstrumentes spannen, die Töne des Instrumentes erniedrigt werden. Wenn diese Folgerung einigermaßen der Wirklichkeit entspricht, dann müssen sich uns sofort folgende Fragen aufdrängen. Gibt es unter den zahlreichen Elementen nicht einige, deren Atome schon im neutralen Zustand im zugänglichen Spektrum solche Frequenzen besitzen, welche durch die Ionisierung in die Frequenzen der Funkenlinien übergehen? Sind vielleicht die seltenen Erden solche Elemente? Ferner müssen wir annehmen, daß die Bindung der Valenzelektronen an die eigenen Atome dadurch mehr oder weniger geändert werden kann, daß mehrere Atome zu einem Molekül zusammentreten; ist dies der Fall, führt dann nicht auch schon diese Änderung der Bindung abtrennbarer negativer Elektronen solche Frequenzen des Atoms in das zugängliche Spektrum, welche bei vollständiger Ionisierung des Atoms als Funken- oder Serienlinien erscheinen? Oder, mit anderen Worten, besitzen manche Verbindungen neben den Bandenspektren der Valenzelektronen nicht auch Spektra, welche nichtabtrennbaren Elektronen des Atominnern eigen sind? Diese Fragen zu beantworten, ist nicht Sache menschlicher Spekulation und Phantasie, die gegenüber der Mannigfaltigkeit und Fremdartigkeit der inneren Welt des Atoms arm und unfähig ist, sondern es wird Sache einer ausdauernden experimentellen Forschung sein.

Ein großer Teil der Resultate der vorstehenden Untersuchung ist der Güte und Lichtstärke des verwendeten Spektrographen zu verdanken. Die Mittel zu seinem Bau wurden mir von der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin bewilligt. Mehrere der übrigen verwendeten Apparate hat mir Hr. Dr. H. Hauswaldt in Magdeburg zur Verfügung gestellt; hierfür möchte ich ihm auch an dieser Stelle danken.

(Eingegangen 16. Juni 1908.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

1908. № 10.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 26.

1. *Über das Platinthermometer und den Sättigungsdruck des Wasserdampfes zwischen 50 und 200°;*

von L. Holborn und F. Henning.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Hierzu Taf. VI, Figg. 2a, b, c, 3a, b; Taf. VII, Fig. 5 u. Taf. VIII, Fig. 8.)

Das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial über die Abhängigkeit des Sättigungsdruckes des Wasserdampfes von der Temperatur ist von Henning[1]) bearbeitet worden. Er hat Werte für den Sättigungsdruck zwischen 0 und 200° abgeleitet, die auf etwa 0,1° als richtig angesehen werden dürfen. Da jedoch die Einzelwerte selbst bei den zuverlässigsten Beobachtungen Abweichungen von mehreren Zehntel Grad untereinander zeigen, so schien es geboten, neue Messungen anzustellen. Sie erstrecken sich über das Bereich von 50—200°. Innerhalb dieses Gebietes bietet die Druckmessung keine Schwierigkeit; die Genauigkeit der Beobachtung wird hier überall durch den Fehler begrenzt, der in die Temperaturbestimmung eingeht. Wir haben die Genauigkeit von 0,01° angestrebt.

Beobachtet wurde nach der dynamischen Methode: es kamen zwei verschiedene Siedeapparate zur Verwendung, der eine für Überdruck, der andere für Unterdruck.

Die Angaben der Temperatur beziehen sich auf die thermodynamische Skale. Sie beruhen auf Messungen mit Platinwiderständen, die mit dem Stickstoffthermometer bei 150 und 200° verglichen wurden. Zur Festlegung der Temperaturskale sind die Siedepunkte von Naphtalin, Benzophenon und Schwefel mit denselben Thermometern beobachtet worden. Für den letzten Siedepunkt wurde ferner die Abhängigkeit vom Druck zwischen 660 und 860 mm Quecksilber neu bestimmt.

1) F. Henning, Ann. d. Phys. 22. p. 609. 1907.

Für die Messung der Sättigungsdrucke über 100° diente ein offenes Quecksilbermanometer von 12 m Länge zusammen mit einem Barometer, während wir die kleineren Drucke mit einem 1 m langen Manometer bestimmten, dessen Quecksilbersäule unter Vakuum stand, so daß hier das Barometer wegfiel.

I. Die Druckmessung.

1. Das große Manometer.

Beschreibung des Instruments. Das große Manometer ist von Herrn P. Stückrath in Friedenau hergestellt. Es besteht aus einem U-förmigen Rohr, dessen langer Schenkel aus einem 12 m langen Stahlrohr von 6 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke gebildet wird, während der kurze aus einem 45 cm langen Glasrohr besteht, an dessen oberes Ende sich mittels einer aufgekitteten Stahlkappe eine Stahlkapillare von 2 mm innerem Durchmesser setzt. Sie vermittelt die Verbindung zwischen dem Manometer und dem Siedekessel. Der lange Schenkel ist an einer Wand des Observatoriums befestigt und zieht sich durch drei Stockwerke bis nahe unter das Dach. Für diesen Zweck waren schon bei dem Bau des Hauses in den Zwischendecken rechteckige Öffnungen von 70 × 30 cm vorgesehen.

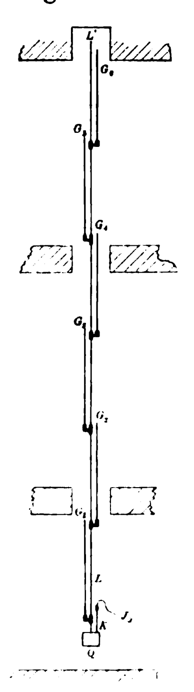


Fig. 1.

Von zwei zu zwei Meter ist das 12 m lange Stahlrohr von Anstichen unterbrochen, an denen sich jedesmal ein 2 m langes kommunizierendes Glasrohr von 7 mm Weite ansetzt, in dem die Kuppe der Quecksilbersäule beobachtet werden kann (in Fig. 1 schematisch dargestellt). Die Verbindungen zwischen dem Stahlrohr und den Glasröhren lassen sich durch Schraubenhähne mit kegelförmigem Verschluß absperren. Man öffnet diejenige Verbindung, die dem jeweiligen Stande der Quecksilbersäule entspricht und schließt die Verbindung, wenn das Quecksilber über die betreffende Glasröhre hinaussteigt. Hinter jeder der sechs Glasröhren von 2 m Länge befindet sich ein ebenso langer

Glasstreifen von 6 mm Dicke, dessen Vorderseite eine Millimeterteilung trägt, während die versilberte Hinterseite spiegelt.

Die Einzelheiten der Konstruktion zeigen Figg. 2 a bis c, Taf. VI, in Ansicht und Querschnitt. An die eisernen Bolzen A, die in Abständen von zwei Meter fest in die Wand eingelassen sind, setzen sich zunächst eiserne Klötze B mit halbrundem Ausschnitt, an denen gußeiserne Platten PP' von 2 m Länge und 13,7 cm Breite angeschraubt sind. Sie bilden das Gerüst, an dem alle übrigen Teile des Manometers befestigt werden.

Dies gilt zunächst von den gußeisernen Körpern C, die den langen Schenkel, das Stahlrohr LL', halten. Wie die Figur zeigt, besteht dieses Rohr nicht aus einem Stück, sondern ist in Abschnitte von 2 m Länge zerlegt, die an dem Gußkörper C mittels der Schrauben S und S' miteinander verbunden sind. Ferner trägt der Gußkörper C das Glasrohr G', das mit der Schraube S'' aufgesetzt und mit dem Stahlrohr LL' durch den Kanal F verbunden ist. Der Hahn H dient zum Absperren dieses Kanals.

Alle Verbindungen und alle Hähne des Manometers sind auf dieselbe Weise dadurch gedichtet, daß in einer konischen Vertiefung gefettete Lederringe durch eine Schraubenmutter zusammengepreßt werden. Die Dichtung hat sich vorzüglich bewährt. Selbst wenn sie sich mit der Zeit einmal etwas lockert, so reicht ein einfaches Anziehen der Schraubenmutter hin, um sofort wieder einen sichern Verschluß herzustellen. Kittungen sind deshalb mit Ausnahme der einen schon erwähnten an dem Instrument vermieden.

An dem Gerüst der Eisenplatten PP' sind ferner die Skalen $M'M''$ aus Spiegelglas befestigt. Sie stehen unten auf einer Unterlage, die in zwei Keile nn' zerfällt. Mit Hilfe der Schraube s kann man den Keil n in seinem Gehäuse verschieben und dadurch die Dicke der Unterlage variieren. Auf diese Weise läßt sich jede Skale so weit vertikal verschieben, daß ihr unterster Strich genau mit dem obersten der vorhergehenden Skale zusammenfällt und eine durchlaufende, fehlerfreie Teilung von 12 m Länge entsteht. Eine ähnliche Vorrichtung hält jede Skale an ihrem oberen Ende fest. Ein Keil ist hier federnd aufgeschnitten, so daß etwas Spielraum für die Ausdehnung bleibt.

Ferner sitzt an dem Gerüst der Platten PP' noch das zum Halbzylinder gebogene Verschlußstück RR', das ebenfalls in Längen von zwei Meter angeschraubt wird. Es bildet zusammen mit den Platten die Wandung eines Schutzkanales für das Stahlrohr LL', in den von den Seiten nur die Ansticbe hineinragen.

Figg. 3*a* und *b*, Taf. VI, stellen den Fuß des Manometers dar. Der lange Schenkel LL' setzt sich unterhalb des letzten Anstichs in der Stahlkapillare J_1 nach dem Kanal *b* fort, welcher die Verbindung mit dem kurzen Schenkel KK' bildet. In diesem wird die Quecksilberkuppe auf den Nullpunkt, einer ringförmigen Marke, eingestellt, zu deren beiden Seiten sich noch einige Striche befinden, um den Nullpunkt genau auf die Teilung der untersten Glasskale am langen Schenkel übertragen zu können. Den Kanal *b* bildet die Bohrung eines Eisenkörpers, der auf einem gußeisernen Kasten Q, dem Quecksilberreservoir, sitzt. Es ist in ähnlicher Weise an der Zimmerwand befestigt wie die Eisenplatten PP'.

In den Kanal *b* münden außer dem Hahn H_1, mit dem man die Verbindung zwischen dem kurzen und dem langen Schenkel unterbrechen kann, der Abfluß X, durch den das Quecksilber aus den Schenkeln in den Kasten Q abfließt, und die Stahlkapillare J_2, die zu der Druckpumpe U führt. Mit dieser pumpt man das Quecksilber aus dem Reservoir Q, wo es sich unter Atmosphärendruck befindet, in den Verbindungskanal *b* und die Schenkel. Die Verbindung J_2 wird durch den Hahn H_3, der Abfluß X durch den Hahn H_2 abgesperrt.

Vielfach läßt man sonst die Druckpumpe zunächst auf Wasser wirken und bringt damit indirekt das Quecksilber auf größere Höhen. Unsere eiserne Druckpumpe U jedoch, deren Ventile durch Federn belastet sind, wirkt unmittelbar auf das Quecksilber, so daß es trocken bleibt und die Manometerröhren nicht verunreinigt.

Endlich ragt noch in den Verbindungskanal *b* die Schraube T, die nur in der Seitenansicht (Fig. 3*b*) gezeichnet ist. Durch diese Schraube kann man den Raum des Kanals *b* verändern und dadurch die Kuppen in engen Grenzen verschieben. Der Kasten Q sowohl, wie die Schraube T, wurden nach vorhandenen Modellen ausgeführt und sind deshalb reichlich groß ausgefallen.

Künstliche Atmosphäre. An die Stahlkapillare J_3, durch welche der zu messende Druck auf die Kuppe im kurzen Schenkel übertragen wird, setzt sich zunächst ein gußeiserner Zylinder von 30 l Inhalt, der als künstliche Atmosphäre dem Siedegefäß vorgelegt ist. Er befand sich in einem Wasserbade, damit die durch Änderung der Zimmertemperatur bewirkten Druckschwankungen verhütet werden konnten, und besaß außer den beiden Zuleitungen zu dem Manometer und dem im Nebenzimmer befindlichen Siedekessel noch eine dritte, die zu einem Zeigermanometer führte, und eine vierte, durch die Druckluft aus einer Bombe eingelassen werden konnte.

Handhabung des Manometers. Ist ein bestimmter Druck über der Kuppe des kurzen Schenkels hergestellt, so liest man zunächst das Zeigermanometer ab und reguliert danach bei geschlossenem Hahn H_1 die Höhe der Quecksilbersäule in dem langen Schenkel. Öffnet man nun den Hahn H_1 und stellt damit die Verbindung zwischen dem kurzen und dem langen Schenkel her, so wird sich die Kuppe nur noch wenig verschieben. Die weitere grobe Einstellung bewirkt man dann entweder durch Öffnen des Hahnes H_2, wenn die Kuppe zu hoch steht, oder im entgegengesetzten Falle durch Pumpen. Der eine Beobachter bringt darauf nach Abstellung der Hähne H_2 und H_3 mit der Feinverstellung T die Kuppe auf den Nullstrich und gibt dem zweiten Beobachter das Signal für die Ablesung am langen Schenkel, bei der das Zehntel Millimeter geschätzt wird. Selbstverständlich wird immer von unten her auf den Nullstrich eingestellt, damit sich die Kuppen regelmäßig ausbilden.

Mit dem Manometer abwechselnd liest der erste Beobachter ein Fuesssches Barometer ab, das im unteren Meßzimmer hängt. Die Einstellung erfolgt hier auf eine obere feste Glasspitze und eine untere bewegliche, die mit dem Nonius verbunden ist.

Einstellung der Maßstäbe. Alle sechs Maßstäbe des Manometers wurden anfangs mit Hilfe der Quecksilbersäule, deren Kuppen gleichzeitig in zwei aufeinander folgenden Glasrohren eingestellt wurden, so justiert, daß sie eine ununterbrochene Teilung von 12 m Länge bildeten. Diese wurde alsdann nochmals kontrolliert durch ein in halbe Meter geteiltes, 12 m

langes Stahlband, das unter bestimmter Spannung von der Normal-Eichungskommission auf ± 0,2 mm geprüft worden war. Innerhalb dieser Fehlergrenze wurde die ganze Länge der Manometerteilung, sowie ihre Unterabteilungen als richtig befunden. Das Band hing während der Vergleichung neben den Glasskalen, und seine Marken wurden durch ein Kathetometer auf die Glasteilung übertragen.

Temperatur der Quecksilbersäule. Um die Temperatur der Quecksilbersäule auf 0,1° genau zu bestimmen, benutzten wir die Widerstandsänderung eines Nickeldrahtes, der innerhalb des Schutzrohres RR' unmittelbar an das Stahlrohr LL' seiner ganzen Länge nach angebunden war. Der blanke Draht von 0,5 mm Durchmesser wurde zunächst in Längen von 2 m zerschnitten, von denen jede an ihren Enden mit 1 cm langen und 2 mm dicken Kupferstücken hart verlötet wurde. Dann glühten wir die einzelnen Drähte elektrisch aus, zogen jede Länge für sich in ein dünnes Glasrohr und bestimmten ihren Widerstand bei drei Temperaturen zwischen 10 und 20° in einem Wasserbade. Nachdem alsdann die einzelnen Längen aufeinander folgend unter Zwischenlage eines paraffinierten seidenen Bandes an das Stahlrohr gebunden waren, wurden die zusammenstoßenden Kupferenden untereinander und gleichzeitig mit einem dünnen isolierten Spannungsdraht weich verlötet. Diese Lötstellen kamen an die Stelle Y (Fig. 2*c*) zu liegen.

Alle Spannungsdrähte führten, ebenso wie der Thermometerdraht, in das Meßzimmer, wo mit einer einfachen Stöpselvorrichtung die Spannung von $^1/_6$ bis $^6/_6$ der Drahtlänge nach Belieben abgenommen und mit dem Kompensationsapparat gemessen werden konnte. Zur Vergleichung befand sich in dem Stromkreis des Thermometerdrahtes noch ein Manganinwiderstand von 2 Ohm, auf den die Widerstände aus Nickel bezogen wurden. Der Meßstrom betrug 0,004 Amp.

Geht man von dem Widerstand w_{15} bei 15° aus und setzt

$$w = w_{15}\left(1 + a(t - 15)\right),$$

so ergibt sich für die einzelnen 2 m langen Abschnitte in der Richtung von unten nach oben

Nr.	w_{15}	$a.10^6$
1	0,46280	4484
2	0,46460	4511
3	0,46433	4499
4	0,45910	4550
5	0,46309	4502
6	0,47142	4514

Thermokräfte wurden durch Wenden des Stromes eliminiert. Sie waren außerdem durch die ganze Anordnung in engen Grenzen gehalten. Denn die Spannungsdrähte bestanden ebenfalls aus Nickel, und die Stellen, an denen Nickel an die Kupferleitungen des Meßtisches grenzte, waren alle in einem kleinen Kasten untergebracht und so gegen ungleichmäßige Erwärmung geschützt.

Besonders zu messen war noch die Temperatur desjenigen Teiles der Quecksilbersäule, der sich in einer der Glasröhren G befand und der natürlich immer kürzer als 2 m war. Zu diesem Zweck wurden neben der Glasröhre an der Platte PP' Quecksilberthermometer befestigt, deren Gefäße in kurzen, mit Quecksilber gefüllten Glasröhren von der Dicke des Manometerrohres steckten. Die Heizung der Zimmer, durch welche sich das Manometer erstreckt, war bei den Messungen abgestellt, so daß die Temperatur wenig schwankte.

Reduktion auf normale Schwere. Die auf 0° reduzierten Höhen der Quecksilbersäulen sind durch Multiplikation mit dem Faktor $1{,}00063_4$ auf normale Schwere reduziert worden. Hierbei ist die Schwere in der Reichsanstalt (auf ebener Erde) zu 981,287 angenommen auf Grund der Messung, die das Geodätische Institut[1]) im Jahre 1900 auf dem benachbarten Grundstück der Normal-Eichungskommission ausgeführt hat. Als normale Schwere gilt der durch internationale Vereinbarung[2]) festgesetzte Wert von $980{,}665\,\mathrm{cm.sec^{-2}}$.

Sonstige Korrektionen. Ferner ist bei der Berechnung der Quecksilberhöhen noch die Kompressibilität dieser Flüssigkeit

1) E. Borrass, Relative Bestimmung der Intensität der Schwerkraft auf den Stationen Bukarest, Charlottenburg usw.; Veröff. des Geodät. Inst., neue Folge Nr. 23. 1905. Vgl. ferner F. Kühnen u. Ph. Furtwängler, Bestimmungen der absoluten Größe der Schwerkraft zu Potsdam mit Reversionspendeln, Berlin 1906.

2) Troisième Conférence générale des poids et mesures 1901, p. 66 u. 68.

(3,9 × 10^{-6} pro Atmosphäre) berücksichtigt und die Abnahme des Luftdruckes, der am Fuße des Manometers bestimmt wurde, mit der Höhe (0,09 mm Quecksilber für 1 m Höhe). Auch bedingte der Höhenunterschied zwischen der Quecksilberkuppe im kurzen Schenkel und der Wasseroberfläche im Siedekessel die Subtraktion einer Wasserdampfsäule von 40 cm. Die Abnahme der Schwere mit der Höhe wurde vernachlässigt.

2. Das kleine Manometer.

Beschreibung des Instrumentes. Die Quecksilberkuppen des kleinen Manometers bewegen sich in 15 mm weiten Glasrohren $a\,a'$ und $d\,d'$ von 10 und 95 cm Länge, die durch eine dünnere Röhre miteinander verbunden sind (Fig. 4). Die Röhre $d\,d'$ verengt sich unten, und an den engen Fortsatz ist ein Druckschlauch gesetzt, der zu der mit Quecksilber gefüllten Glaskugel q führt, während das Rohr $a\,a'$ nach oben in die Zuführung c zu einer Toeplerschen Quecksilberluftpumpe ausläuft, mit welcher der Raum über der Kuppe ausgepumpt wird. An das obere Ende der Röhre $d\,d'$ setzt sich das mit dem Hahn h_1 verschließbare Seitenrohr e, das zur künstlichen Atmosphäre, einem in einem Wasserbade befindlichen gußeisernen Topf von 12 Liter Inhalt, führt. Dieser hat außerdem noch Zuleitungen zum Siedekessel, zu einem einfachen Quecksilbermanometer für die rohe Einstellung des Druckes und zur evakuierenden Wasserstrahlpumpe.

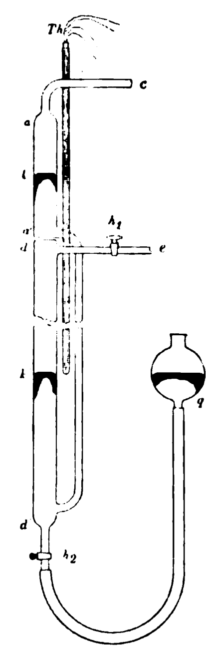


Fig. 4.

Der Stand der oberen Kuppe k wird nur in engen Grenzen geändert. Dies bedingt ein Zu- oder Ablassen von Quecksilber mit Hilfe des Gefäßes q, wenn man zu einem anderen Druck übergeht. Vor der Messung wird alsdann der Hahn h_2 wieder geschlossen.

Mit der Quecksilberpumpe, die ein Gefäß mit Phosphorpentoxyd enthält, wurde das Vakuum so weit wie möglich

getrieben. Der übrig bleibende Druck, der sich nach dem Mc Leodschen Verfahren mit der Pumpe selbst schätzen läßt, lag innerhalb unserer Fehlergrenze. Die Verbindung *c* blieb immer erhalten, so daß einer Verschlechterung des Vakuums durch die von den Glaswänden allmählich abgegebene Luft vorgebeugt werden konnte.

Die einzelnen Teile des Manometers waren auf einem Brett montiert, das für die Röhren *aa'* und *dd'* einen Schlitz besaß. Es wurde an einem auf einem Steinpfeiler angebrachten eisernen Gestell befestigt, das gleichzeitig einen in Millimeter geteilten Maßstab aus Invar trug. Auf dem Pfeiler stand ein Kathetometer, dessen zwei auf einer Invarschiene verschiebbare Mikroskope zunächst auf die Quecksilberkuppen eingestellt und dann durch Drehen des Instrumentes auf den senkrechten Maßstab gerichtet wurden. Die Bruchteile des Millimeters wurden mit Schraubenmikrometern gemessen, bei denen einer Umdrehung der hundertteiligen Trommel etwa 1 mm entsprach. Hinter den Kuppen waren nach Röntgens Vorgang[1]) Stücke von Pauspapier mit schrägen schwarzen Strichen angebracht, die eine scharfe Einstellung des festen Fadens ermöglichten.

Temperatur der Quecksilbersäule. Die Manometerrohre waren durch Blechkästen auf beiden Seiten des Brettes gegen Strahlung geschützt. Mit einem vielfach geteilten Schieber auf jeder Seite ließen sich kleine Öffnungen in beliebiger Höhe für das Visieren auf die Kuppen herstellen. Obgleich außerdem das Instrument im ungeheizten Zimmer stand, so begnügten wir uns nicht damit, die Temperatur der Quecksilbersäule mit einem in ihrer Mitte angebrachten Quecksilberthermometer zu bestimmen, wie es gewöhnlich bei dem Barometer zu geschehen pflegt. Wir beabsichtigten Quecksilberthermometer mit langen Gefäßen, ähnlich den Fadenthermometern, zu benutzen. Da deren Herstellung jedoch zu lange gedauert hätte, haben wir Schleifen aus Platindraht von 0,15 mm Durchmesser benutzt, die in 5 mm weite Glasröhren eingezogen waren. Die Schenkel der Schleifen, deren Widerstand gemessen wurde, waren durch feine, hohle Glasfäden

---

1) W. C. Röntgen, Pogg. Ann. 148. p. 586. 1873.

voneinander isoliert, und an jedes Drahtende waren zwei dünne isolierte Kupferdrähte mit Silber angelötet, die noch eine Strecke weit im Glasrohr verliefen und bei ihrem Austritt durch einen Korkstopfen geklemmt waren.

Es wurden so viele verschieden lange Thermometer benutzt, als Quecksilberhöhen zu messen waren und nacheinander in den Blechkasten des Manometers so eingesteckt, daß sich die Platindrahtschleife zwischen den Kuppen befand. Die einzelnen Widerstände betrugen bei 0°:

Nr.	w_0	Nr.	w_0
95	1,20027	500	3,08010
150	1,81530	750	4,65238
240	1,53599	950	5,86771
350	2,13991		

Einheit des Widerstandes ist auch hier die oben erwähnte 2 Ohmbüchse. Der mittlere Temperaturkoeffizient zwischen 0 und 100° kann mit einer für den vorliegenden Zweck hinreichenden Genauigkeit bei allen gleich 0,003914 gesetzt werden, die Größe δ (vgl. unten p. 864) gleich 1,52. Die Nummer gibt zugleich die Länge der Platindrahtschleife in Millimeter; die Widerstände Nr. 95 und 150 besitzen eine doppelte Schleife.

Mit diesem Manometer wurde auch mehrfach der Luftdruck beobachtet. Ein Vergleich mit dem gleichzeitig abgelesenen Barometer ergab eine befriedigende Übereinstimmung.

II. Siedeapparate.

Für Überdruck. Für die Temperaturen über 100° wurde ein Siedeapparat benutzt, dessen Konstruktion besonders für die Bestimmung der Verdampfungswärme berechnet ist. Der Apparat soll hier in der Form beschrieben werden, die wir ihm für die vorliegende Aufgabe gegeben haben.

Den Siedekessel A_5 (Fig. 5, Taf. VII) bildet ein Zylinder aus Rotguß von 15 cm lichter Weite, 24 cm Höhe und 1 cm Wandstärke. Sein Deckel D_5 wird mit Schrauben B_5 auf den Flansch des Mantels gepreßt, wobei ein in Nuten eingelegter Kupferring von quadratischem Querschnitt als Dichtung dient. Durch einige mit Asbestpappe isolierte Windungen aus 2 cm breitem

Konstantanband (in der Figur nicht gezeichnet), die den Zylindermantel umgaben, wurde der Kessel elektrisch bis zu einer Temperatur geheizt, die mindestens 10° unter dem Siedepunkt lag. Das Sieden trat erst ein, wenn noch eine Innenheizung mit einer im Wasser befindlichen Spule in Wirksamkeit kam. Auf diese Weise wurde eine Überhitzung des Dampfes vermieden.

Die innere Heizspule aus Konstantanband war auf einen Tonzylinder E_5 gewickelt und mit Glimmer isoliert. Sie befand sich in einem dickwandigen Rotgußgefäß F_5, aus dem die kupfernen Stromzuleitungen durch das Nickelrohr Z_5 hinausführten. In den Deckel D_5 waren sowohl dieses Rohr wie die beiden Thermometerrohre T_1' und T_2 mit Dichtungen eingesetzt. Der Platinwiderstand im Rohr T_1 befand sich im Wasser, das das Gefäß F_5 immer bedeckte, und wurde nur bei dem Anheizen beobachtet. Die Siedetemperatur wurde stets nur mit dem zweiten Thermometer T_2 gemessen, das sich im Dampf befand.

Der entwickelte Dampf entweicht durch das zentrale Rohr R_5, den Dreiweghahn, der für den vorliegenden Zweck immer in derselben Stellung stehen bleiben kann, und eines der 45 cm langen Rohre N_5 in eines der Kondensationsgefäße K_5, aus denen das Kondensat durch die Hähne U_5 abgelassen werden kann. An die Verbindungsröhre S_5 der Kondensationsgefäße, die sich in einem Bade befinden und nach Bedarf durch fließendes Wasser gekühlt werden, setzt sich das Rohr O_5, das zur künstlichen Atmosphäre führt.

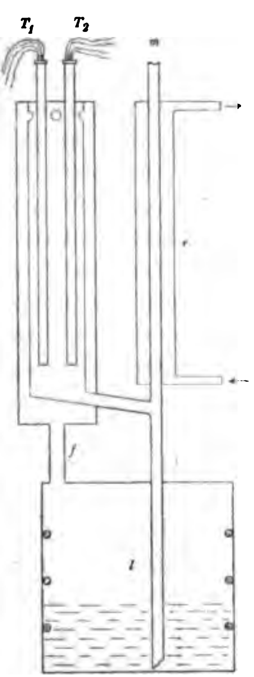


Fig. 6.

Für Unterdruck. Für kleine Drucke wurde ein Siedeapparat gewöhnlicher Form benutzt. Ein Kessel l (Fig. 6) aus 1 mm dickem, hart gewalztem Kupferblech von 20 cm Durchmesser und 20 cm Höhe, dessen Wandung durch einige eingelegte Messingringe versteift ist, enthält

$2^1/_2$ Liter destilliertes Wasser, das durch einen Bunsenbrenner im Sieden erhalten wird. Der Dampf tritt durch das Rohr *f* in den äußeren Zwischenraum der Rudbergschen Röhre und geht dann durch den inneren Zylinder, in den die Nickelröhren T_1 T_2 mit den Thermometern ragen, in den Rückflußkühler *r*, von wo das kondensierte Wasser in den Kessel zurückfließt. An die Dampfröhre *m* des Rückflußkühlers setzt sich ein 1 cm weites Bleirohr, das zur künstlichen Atmosphäre führt.

Auch dieser Siedeapparat war ebenso wie der vorhergehende durch eine Wand von dem betreffenden Manometer getrennt, das so besser vor Temperaturänderungen geschützt war.

III. Die Temperaturmessung.

Apparate. Die Platinwiderstandsthermometer bestehen aus 0,1 mm starkem, elektrisch geglühtem Platindraht, der bifilar auf ein Glimmerkreuz von 8 mm Durchmesser und 50 mm Länge gewickelt ist. An jedes Ende des Platindrahtes sind zwei Silberdrähte von etwa 20 cm Länge und 0,3 mm Durchmesser angeschmolzen, an welche sich dann noch innerhalb der Schutzröhre Kupferdrähte setzen, die zu den Klemmen führen. Bei dieser Anordnung stört die Oxydation der Kupferdrähte nicht, und es treten nur geringe Thermoströme auf, die außerdem zeitlich nicht so veränderlich sind, daß sie die Genauigkeit der Widerstandsmessung beeinflussen. Als Schutzröhren dienten in den beschriebenen Siedeapparaten die Nickelröhren T_1 und T_2, bei den übrigen Messungen kamen dünne Rohre aus Jenaer Glas 59 zur Verwendung.

Die drei benutzten Platinthermometer stammen von demselben Draht und sind seit dem Jahre 1899 in Gebrauch. Ihre Messung wurde jetzt mit dem von Diesselhorst[1]) beschriebenen Kompensationsapparat vorgenommen, der einen kleinen Widerstand besitzt und frei von Thermokräften ist. Die Platinwiderstände wurden mit Manganinwiderständen verglichen, und zwar anfangs mit einer Büchse von 5 Ohm, später mit einer von 20 Ohm. Die Stromstärke im Kompensations-

1) H. Diesselhorst, Zeitschr. f. Instrumentenk. 28. p. 1. 1908.

apparat betrug 0,01 Ampere. Der Apparat war kalibriert; es gelten die von Diesselhorst mitgeteilten Korrektionen (l. c. p. 12).

Beobachtet wurde mit einem Drehspulen-Galvanometer von Siemens & Halske, das nach der Angabe von Jäger[1]) für Messungen mit kleinen Widerständen abgeändert war. Bei einem Skalenabstand von 3 m und einer Belastung der Platinwiderstände mit 2 Milliampere entsprach einer Temperaturänderung von $0,001^{0}$ ein Ausschlag von etwa 1,5 mm der Skale.

Die Vergleichsbüchsen von 5 Ohm und von 20 Ohm tauchten anfangs in Petroleum, später in Paraffinöl, das weniger hygroskopisch ist. Die 20 Ohmbüchse kam im Januar in Gebrauch und ist an sechs Tagen (zwischen Dezember 1907 und April 1908) an die 5 Ohmbüchse angeschlossen worden. Die gut übereinstimmenden Messungen ergaben für das Verhältnis der Büchsen bei 18^{0} den Wert

$$4{,}008802.$$

Die neue Büchse hatte den Vorteil, daß ihr Widerstand dem der Platinthermometer näher liegt. Sie hatte den Nachteil eines größeren Temperaturkoeffizienten, der zu $28{,}6 \cdot 10^{-6}$ für den Grad ermittelt wurde, während für die 5 Ohmbüchse $10{,}5 \cdot 10^{-6}$ gilt.

Eispunkt und Hundertpunkt der Platinthermometer. Die Fundamentalpunkte der Platinthermometer wurden häufig gemessen. Für die Bestimmung des Eispunktes steckten die durch dünne Glasröhren geschützten Platinwiderstände in Eis, das mit destilliertem Wasser angefeuchtet war. Der Hundertpunkt wurde in vier verschiedenen Siedeapparaten gemessen: in einer gewöhnlichen Rudbergschen Sideröhre (I), die von dem Wasserkessel getrennt war, in dem Siedeapparat der Fig. 5 (II), in dem Apparat der Fig. 6 (III) und schließlich noch in einer größeren Rudbergschen Röhre (IV), die gewöhnlich für das Gasthermometer benutzt wird. Nur im Falle III fließt der

1) W. Jäger, Zeitschr. f. Instrumentenk. **28.** p. 206. 1908.

im Rückflußkühler kondensierte Dampf wieder in den Kessel zurück.

Die Stärke des Meßstromes lag zwischen 1,5 und 4 Milliampere. Besondere Versuche ergaben, daß der Einfluß der Stromwärme auf die Platinwiderstände bei 0° und 100° nahe gleich ist; es entsprach unter der Annahme, daß die Erwärmung dem Quadrat der Stromstärke proportional ist, bei beiden Fixpunkten einem Strom von i Milliamp. eine Temperaturerhöhung von 0,0007 i^2 Grad.

Der Vergleichung halber sind alle Beobachtungen auf einen Meßstrom von 2 Milliamp. und auf die 20 Ohmbüchse von 18° als Widerstandseinheit bezogen. Bei den Siedepunkten wurde ferner auf 100,000° umgerechnet, und zwar mit angenäherten Werten für den Temperaturkoeffizienten der Platinwiderstände, die jedoch innerhalb der erforderlichen Genauigkeit mit den definitiven Zahlen übereinstimmen.

Die Tabellen 1 bis 3 geben alle Beobachtungen über die Fundamentalpunkte der drei Thermometer Nr. 7, Nr. 8 und Nr. 9 wieder. Die erste Spalte enthält das Datum des Beobachtungstages, die zweite die Stärke i des Meßstromes in Milliampere; dann folgen in den Siedepunktstafeln der Druck π in Millimeter Quecksilber und die entsprechende Siedetemperatur S. Die folgenden Spalten stimmen bei Eispunkt und Siedepunkt überein: sie enthalten die beobachteten Widerstände $w_{5\,\Omega}$ und $w_{20\,\Omega}$, bezogen auf die 5 Ohm- oder auf die 20 Ohmbüchse, wobei die Korrektionen des Kompensationsapparates, sowie die Reduktion der Vergleichsbüchse auf 18° schon angebracht sind. Hieran schließt sich eine Spalte für die Widerstandswerte w_0 bzw. w_{100}, die auf die 20 Ohmbüchse und den Meßstrom von 2 Milliamp. und beim Hundertpunkt zugleich auf 100,000° bezogen sind. Die Formeln am Kopf der Tabelle, sowie die Spalte Δ werden später erklärt werden. Die letzte Spalte der Siedetafeln enthält die Bezeichnung des benutzten Siedeapparates.

Die angegebenen Werte für den Druck π im Siedeapparat sind bereits auf 0° und normale Schwere reduziert; die entsprechenden Siedetemperaturen S sind den Wiebeschen Tafeln entnommen, die in der Nähe von 100° mit unsern definitiven Werten übereinstimmen.

Tabelle 1.

Nr. 7. Eispunkte.

5 Ohmbüchse. $t_p = 113{,}321\,w - 257{,}242\,[1 + 2{,}7\,(i^2 - 4)\,10^{-6}]$.
20 „ $t_p = 454{,}282\,w - 257{,}242\,[1 + 2{,}7\,(i^2 - 4)\,10^{-6}]$.

Datum	i Milliamp.	$w_{5\,\Omega}$	$w_{20\,\Omega}$	w_0	Δ
10. 12. 07	4	2,270057		0,5662496	+0,006°
		2,270057			+0,006
2. 1. 08	4	2,270118		0,5662561	−0,001
		2,270047			+0,007
	2	2,270028		0,5662564	0,000
		2,269991			+0,006
6. 1.	4	2,270133		0,5662723	−0,003
		192			−0,009
		152			−0,005
		154			−0,005
		125			−0,001
		134			−0,003
9. 1.	4	2,270162		0,5662711	−0,006
		139			−0,003
		141			−0,004
		131			−0,003
17. 1.	4	2,270109		0,5662618	0,000
		102			+0,001
	3	2,270070		0,5662621	−0,001
		061			0,000
	3		0,566270		0,000
			269		0,000
21. 1.	4	2,270112		0,5662623	0,000
		103			+0,001
	3	057		0,5662599	+0,001
		052			+0,001
25. 2.	3		0,5662698	0,5662620	0,000
			2701		0,000
			2696		0,000
24. 3.	2		0,5662656	0,5662660	−0,002
			2678		−0,003
			2645		−0,002
15. 4.	2		0,5662659	0,5662635	−0,002
			2616		0,000
			2630		−0,001
	4		2777	0,5662587	+0,001
			2769		+0,002
12. 5.	2		0,5662606	0,5662602	0,000
			2598		0,000
			2601		0,000
20. 5.	2		0,5662626	0,5662606	−0,001
			2582		+0,001
			2609		0,000

Tabelle 1.

Nr. 7. Hundertpunkte.

5 Ohmbüchse. $t_p = 113,321\,w - 257,242[1 + 2,7(i^2 - 4) . 10^{-6}]$

20 „ $t_p = 454,282\,w - 257,242[1 + 2,7(i^2 - 4) . 10^{-6}]$.

Datum	i Milliamp.	π mm Hg	S	$w_{5\,\Omega}$	$w_{20\,\Omega}$	w_{100}	Δ	
11. 12. 07	4	752,67	99,729	3,150139			+0,007°	II
		752,71	731	170		0,7863694	+0,006	
		752,77	733	156			+0,009	
		752,87	737	068			+0,023	
28. 12. 07	4	765,01	100,184	3,15415			+0,001	II
		765,01	184	410			+0,006	
		764,79	176	409		0,7863872	−0,001	
		764,79	176	409			−0,001	
		764,79	176	406			+0,003	
	2	765,01	100,184	3,15398			+0,011	
		764,79	176	388		0,7863622	+0,015	
		764,79	176	391			+0,012	
9. 1. 08	4	739,30	99,229	3,14574			+0,014	II
		741,54	313	659			−0,001	
		737,56	163	524			+0,004	
		737,62	166	523		0,7863802	+0,008	
		737,91	177	535			+0,006	
		737,95	178	537			+0,005	
		742,11	335	677			+0,001	
		744,24	415	746			+0,002	
25. 2. 08	3	748,51	99,574		0,7854744		−0,001	II
		748,36	569		646	0,7863892	−0,001	
		748,37	569		652		−0,002	
23. 3. 08	2	761,45	100,053		0,7865302		−0,013	I
		761,49	055		334	0,7864168	−0,012	
		761,49	055		376		−0,014	
		761,51	056		416		−0,015	
15. 4. 08	4	766,68	100,245		0,7869265		+0,005	I
		766,72	246		208	0,7863720	+0,009	
		766,74	247		235		+0,009	
	2	766,71	100,246		0,7869148	0,7863787	+0,003	
		766,74	247		124		+0,005	
22. 4. 08	2	753,77	99,770		0,7859122		−0,011	III
		753,52	761		8980	0,7864144	−0,013	
		753,60	764		9075		−0,015	

Tabelle 1.

Nr. 7. Hundertpunkte (Fortsetzung).

Datum	i Milliamp.	π mm Hg	S	$w_{5\,\Omega}$	$w_{20\,\Omega}$	w_{100}	Δ	
23. 4. 08	2	752,93	99,739°		0,7858475		−0,011°	III
		752,16	710		7777	0,7864074	−0,009	
		752,19	711		7743		−0,006	
25. 4. 08	2	752,12	99,709		0,7857720	0,7864077	−0,007	III
		752,03	705		710		−0,011	
11. 5. 08	2	760,13	100,005		0,7864068		−0,003	III
		760,14	005		098		−0,005	
		760,14	005		069	0,7863984	−0,003	
		767,67	281		0,7870059		+0,004	
		767,68	281		098		+0,003	
		767,69	282		137		+0,002	
13. 5. 08	2	751,30	99,678		0,7856711		+0,009	IV
		751,43	683		6755	0,7863667	+0,012	
		751,74	694		7062		+0,009	
18. 5. 08	2	767,58	100,278		0,7869837		+0,003	IV
		767,36	270		646		+0,004	
		767,27	267		624	0,7863841	+0,002	
		767,18	263		490		+0,004	
		767,10	260		553		−0,002	
19. 5. 08	2	768,35	100,306		0,7870546		−0,002	IV
		768,36	306		589	0,7863926	−0,004	
		768,40	308		586		−0,002	
		768,04	295		227		+0,002	
		767,94	291		119	0,7863790	+0,003	
		767,89	289		055		+0,004	
21. 5. 08	2	764,24	100,156		0,7867850		−0,004	III
		764,18	154		7298		−0,003	
		764,15	153		7846	0,7863985	−0,006	
		766,19	227		8861		−0,002	
		766,14	225		8868		−0,005	
		766,15	226		8882		−0,004	
22. 5. 08	2	755,33	99,828		0,7860226		−0,003	III
		755,26	825		0233		−0,006	
		755,33	828		0300	0,7864032	−0,006	
		757,03	890		1628		−0,006	
		757,05	891		1824		−0,014	
		757,03	890		1623		−0,005	

Tabelle 2.

Nr. 8. Eispunkte.

5 Ohmbüchse. $t_p = 111,6718\, w - 257,134\, [1 + 2,7\, (i^2 - 4)\, 10^{-6}]$.
20 „ $t_p = 447,670\, w - 257,134\, [1 + 2,7\, (i^2 - 4)\, 10^{-6}]$.

Datum 1908	i Milliamp.	$w_{5\,\Omega}$	$w_{20\,\Omega}$	w_0	Δ
13. 1.	3	2,302601		0,5743786	+0,002
		601			+0,002
14. 1.	3	2,302619		0,5743830	0,000
		619			0,000
17. 1.	3	2,302609		0,5743798	+0,001
		603			+0,002
28. 1.	3	2,302607		0,5743804	+0,001
		610			+0,001
14. 3.	2		0,5743873	0,5743888	−0,002
			898		−0,003
			893		−0,003
17. 3.	2		0,5743868	0,5743848	−0,002
			841		−0,001
			836		0,000

Tabelle 2.

Nr. 8. Hundertpunkte.

5 Ohmbüchse. $t_p = 111,6718\, w - 257,134\, [1 + 2,7\, (i^2 - 4)\, 10^{-6}]$.
20 „ $t_p = 447,670\, w - 257,134\, [1 + 2,7\, (i^2 - 4)\, 10^{-6}]$.

Datum 1908	i Milliamp.	π mm Hg	S	$w_{5\,\Omega}$	$w_{20\,\Omega}$	w_{100}	Δ	
28. 1.	3	742,88	99,383	3,192780		0,797785	−0,014	II
		743,36	382	734			−0,010	
		743,39	383	739			−0,010	
13. 3.	2	755,86	99,847		0,7974125	0,7977409	+0,006	I
		756,05	854		194		+0,010	
		756,14	858		229		+0,013	
		756,35	866		451		+0,011	
		756,42	868		462		+0,012	
		756,45	869		503		+0,011	
14. 3.	2	760,51	100,019		0,7977761	0,7977406	+0,013	I
		760,43	016		780		+0,009	
		760,46	017		817		+0,008	

Tabelle 2.

Nr. 8. Hundertpunkte (Fortsetzung).

Datum 1908	i Milliamp.	π mm Hg	S	$w_{5\,\Omega}$	$w_{20\,\Omega}$	w_{100}	Δ	
17. 3.	2	761,54	100,057°		0,7979001	0,7977726	−0,006°	I
		761,57	058		8975		−0,004	
		761,52	056		8955		−0,005	
		760,86	100,031		0,7978468	0,7977770	−0,007	
		760,83	030		8411		−0,006	
		760,82	030		8442		−0,007	
18. 3.	2	757,44	99,906		0,7975410	0,7977489	+0,007	I
		757,39	904		428		+0,004	
		757,35	902		221		+0,011	
		757,26	899		145		+0,012	
		757,23	898		338		+0,002	
		757,20	897		258		+0,005	
20. 3.	2	757,52	99,909		0,7975614	0,7977636	−0,001	I
		757,56	910		647		−0,001	
		757,61	912		684		0,000	
		757,56	910		649		−0,001	

Tabelle 3.

Nr. 9. Eispunkte.

Datum	i Milliamp.	$w_{5\,\Omega}$	$w_{20\,\Omega}$	w_0	Δ
a) 5 Ohmbüchse.		$t_p = 111{,}9165\,w - 257{,}095\,[1 + 2{,}7\,(i^2 - 4)\,10^{-6}]$.			
20 „		$t_p = 448{,}651\,w - 257{,}095\,[1 + 2{,}7\,(i^2 - 4)\,10^{-6}]$.			
10. 12. 07	4	2,297306		0,5730431	−0,002°
		275			+0,001
2. 1. 08	4	2,297258		0,5730334	−0,003
		247			−0,004
	2	2,297152		0,5730248	+0,006
		135			+0,008
6. 1. 08	4	2,297340		0,5730583	−0,006
		410			−0,014
		436			−0,017
		339			−0,006
		316			−0,004
		306			−0,002
		313			−0,003
21. 1. 08	1,5		0,5730432	0,5730475	−0,002
			456		−0,003

Tabelle 3.

Nr. 9. Eispunkte (Fortsetzung).

Datum	i Milliamp.	$w_{5\,\Omega}$	$w_{20\,\Omega}$	w_0	Δ
21. 1. 08	3		0,5730439	0,5730375	+ 0,002°
			467		+ 0,001
	4		0,5730518	0,5730351	+ 0,004
			555		+ 0,002
23. 1.	3		0,5730478	0,5730392	+ 0,001
			464		+ 0,001
			469		+ 0,001
25. 1.	3		0,5730525	0,5730451	− 0,002
			533		− 0,002
3. 2.	3		0,5730507	0,5730420	− 0,001
			488		0,000
b) 20 Ohmbüchse. $t_p = 448{,}631\, w - 257{,}095\, [1 + 2{,}7\, (i^2 - 4)\, 10^{-6}]$.					
25. 2. 08	3		0,5730731	0,5730659	+ 0,001
			734		+ 0,001
			745		0,000
24. 3.	2		0,5730660	0,5730667	0,000
			667		0,000
			675		− 0,001
c) 20 Ohmbüchse. $t_p = 448{,}597\, w - 257{,}095\, [1 + 2{,}7\, (i^2 - 4)\, 10^{-6}]$.					
7. 4. 08	2		0,5731042	0,5731057	+ 0,002
			037		+ 0,002
			087		0,000
			060		+ 0,001
11. 4.	2		0,5731156	0,5731145	− 0,003
			126		− 0,002
			153		− 0,003
15. 4.	2		0,5731102	0,5731111	− 0,001
			111		− 0,001
			120		− 0,001
	4		0,5731226	0,5731048	+ 0,003
			241		+ 0,002
12. 5.	2		0,5731050	0,5731062	+ 0,002
			1073		+ 0,001
			1064		+ 0,001
20. 5.	2		0,5731190	0,5731151	− 0,004
			1125		− 0,002
			1139		− 0,002

Tabelle 3.

Nr. 9. Hundertpunkte.

ım)8	i Milliamp.	π mm Hg	S	$w_{20\,\Omega}$	w_{100}	$\varDelta$	
		a) $t_p = 448{,}651\,w - 257{,}095\,[1 + 2{,}7\,(i^2 - 4)\,10^{-6}]$.					
1.	3	774,42	100,526°	0,7971085	0,7959469	−0,007°	II
		774,40	526	1055		−0,005	
		774,17	517	0890		−0,007	
		774,10	515	0899		−0,009	
	4	774,36	100,524	0,7971059	0,7959388	−0,002	
		774,27	521	1047		−0,005	
2.	3	766,95	100,255	0,7964964	0,7959300	+0,001	II
		766,95	255	4982		0,000	
2.	3	753,15	99,747	0,7953774	0,7959275	+0,003	II
		753,15	747	3792		+0,002	
		753,08	744	3774		0,000	
2.	3	744,77	99,435	0,7946847	0,7959178	+0,006	II
		744,80	436	6878		+0,006	
		744,89	439	6937		+0,006	
		745,10	447	7010		+0,011	
		745,10	447	7078		+0,008	
		745,04	445	7094		+0,005	
		b) $t_p = 448{,}631\,w - 257{,}095\,[1 + 2{,}7\,(i^2 - 4)\,10^{-6}]$.					
2.	3	744,95	99,441	0,7947384	0,7959543	+0,004	II
		744,90	99,440	7338		+0,005	
		744,90	99,440	7255		+0,009	
		744,92	99,440	7321		+0,006	
		746,36	99,494	8446		+0,008	
		746,36	99,494	8567		+0,003	
		746,42	99,496	8598		+0,003	
		746,42	99,496	8622		+0,002	
2.	3	748,60	99,578	0,7950474	0,7959610	0,000	II
		748,85	99,587	0617		+0,003	
		749,06	99,595	0762		+0,004	
		748,96	99,591	0701		+0,003	
3.	2	761,14	100,042	0,7960809	0,7959903	−0,011	I
		761,14	100,042	0809		−0,011	
		761,14	100,042	0836		−0,012	
		761,14	100,042	0812		−0,011	

Tabelle 3.

Nr. 9. Hundertpunkte (Fortsetzung).

Datum 1908	i Millamp.	π mm Hg	S	$w_{20\,\Omega}$	w_{100}	Δ	
c) $t_p = 448{,}597\,w - 257{,}095[1 + 2{,}7(i^2 - 4)10^{-6}]$.							
7. 4.	2	764,32	100,159°	0,7963758		0,000°	I
		764,28	157	3729	0,7960263	0,000	
		764,28	157	3732		−0,001	
15. 4.	4	766,68	100,245	0,7965680		+0,007	I
		766,72	246	5638	0,7960072	+0,010	
		766,74	247	5637		+0,011	
	2	766,71	100,246	0,7965594	0,7960156	+0,003	
		766,74	247	5550		+0,006	
22. 4.	2	753,77	99,770	0,7955398		−0,009	III
		753,52	761	5230	0,7960479	−0,010	
		753,60	764	5373		−0,014	
23. 4.	2	752,93	99,739	0,7954756		−0,010	III
		752,16	710	4037	0,7960431	−0,007	
		752,19	711	4043		−0,006	
25. 4.	2	752,12	99,709	0,7954013	0,7960441	−0,008	III
		752,03	705	3985		−0,009	
11. 5.	2	760,13	100,005	0,7960415		−0,002	III
		760,14	005	0385		0,000	
		760,14	005	0417		−0,002	
		767,67	100,281	6457	0,7960321	−0,001	
		767,68	281	6539		−0,005	
		767,69	282	6572		−0,005	
13. 5.	2	751,30	99,678	0,7952939		+0,012	IV
		751,43	683	2969	0,7959967	+0,015	
		751,74	694	3263		+0,013	
18. 5.	2	767,58	100,278	0,7966213		+0,007	IV
		767,36	270	6052		+0,006	
		767,27	266	6059	0,7960168	+0,002	
		767,18	263	5888		+0,007	
		767,10	260	5936		+0,002	
19. 5.	2	768,35	100,306	0,7966960		+0,001	IV
		768,36	306	7020	0,7960271	−0,002	
		768,40	308	7029		−0,001	

Tabelle 3.

Nr. 9. Hundertpunkte (Fortsetzung).

Datum 1908	i Milliamp.	π mm Hg	S	$w_{20\,\Omega}$	w_{100}	Δ	
19. 5.	2	768,04	100,295°	0,7966650		+0,004°	
		767,94	291	6554	0,7960139	+0,005	
		767,89	289	6473		+0,006	
21. 5.	2	764,24	100,156	0,7963720		−0,001	III
		764,18	154	3704		−0,002	
		764,15	153	3734	0,7960338	−0,005	
		766,19	227	5300		−0,001	
		766,14	225	5284		−0,002	
		766,15	226	5293		−0,002	
22. 5.	2	755,33	99,828	0,7956566		−0,004	III
		755,26	825	6580		−0,008	
		755,33	828	6393	0,7960324	+0,002	
		757,03	99,890	7952		−0,004	
		757,05	891	7941		−0,003	
		757,03	890	7926		−0,003	

Aus den Werten w_0 und w_{100} ist ersichtlich, daß sich die Fundamentalpunkte der Thermometer Nr. 7 und Nr. 8 während der Beobachtungszeit nicht merklich geändert haben. Bei dem Thermometer Nr. 9 jedoch sind zweimal kleinere Sprünge von 0,01 und 0,02° aufgetreten, die sich sowohl im Eispunkt, wie im Hundertpunkt ausprägen. Beide Mal ist der Widerstand gestiegen. Der erste Sprung trat am 24. Febr. 1908 auf, als nach Beobachtung eines Hundertpunktes der Widerstand aus dem Nickelrohr T_2 (Fig. 5) des Siedeapparates II herausgenommen wurde. Nachdem der Widerstand an demselben Tage wieder eingesetzt war, zeigte der Hundertpunkt die Abweichung, die durch spätere Bestimmungen des Eispunktes sich bestätigte. Der zweite Sprung wurde beobachtet, nachdem sich das Thermometer zwischen dem 25. März und 4. April an sechs Tagen je mehrere Stunden auf der Siedetemperatur des Schwefels befunden hatte. Auf den Temperaturkoeffizienten α haben diese Änderungen keinen Einfluß ausgeübt.

Im Mittel erhalten wir für die Thermometer Nr. 7 und Nr. 8 und für die drei Perioden des Thermometers Nr. 9:

	w_0	w_{100}	α
Nr. 7	0,5662615	0,7863893	0,00388739
„ 8	0,5743826	0,7977613	0,00388902
„ 9a	0,5730406	0,7959322	0,00388963
„ 9b	0,5730663	0,7959685	0,00388964
„ 9c	0,5731096	0,7960259	0,00388959

Diese Werte beziehen sich auf die 20 Ohmbüchse und eine Strombelastung von 2 Milliamp. Da in der Nähe von 0 und 100° einer Temperaturerhöhung von 1° eine Widerstandszunahme von αw_0 entspricht, so sind wegen der Stromwärme für eine beliebige Stromstärke i (Milliampere) die Größen w_0 und w_{100} zu erhöhen um den Betrag

$$0{,}0007\,\alpha\,w_0\,(i^2 - 4) = 2{,}7\,w_0\,(i^2 - 4)\,.\,10^{-6}\,.$$

α bedeutet den mittleren Temperaturkoeffizienten zwischen 0 und 100°. Er ist für Nr. 9 konstant zu 0,00388961 gesetzt, und damit sind die in den folgenden Formeln eingehenden Werte von w_{100} aus den w_0 berechnet worden.

Wenn wir die Werte für w_0 und w_{100} zugrunde legen, so berechnet sich die Temperatur t_p in der Platinskale aus dem beobachteten Widerstande w nach der Formel

$$t_p = \frac{100}{w_{100} - w_0}\,w - \frac{100}{w_{100} - w_0}\,w_0 = \frac{1}{\alpha\,w_0}\,w - \frac{1}{\alpha}\,.$$

Nach unseren Beobachtungen ist der Faktor von w unabhängig von der Strombelastung, α ist dagegen von ihr abhängig. Es folgt deshalb für einen Meßstrom von i Milliamp.

$$t_p = \frac{1}{\alpha\,w_0}\,w - \frac{1}{\alpha}\{1 + 2{,}7\,(i^2 - 4)\,.\,10^{-6}\} = A\,w - B\,.$$

Werden die Platinwiderstände mit der 5 Ohmbüchse gemessen, so sind w_0 und w_{100} mit 4,008802 zu multiplizieren, so daß dadurch nur das Glied A der rechten Seite geändert wird. Als Konstanten der Formeln ergeben sich deshalb für die angewandten Vergleichsbüchsen und Meßströme:

A

	5 Ohmbüchse	20 Ohmbüchse
Nr. 7	113,3210	454,282
„ 8	111,6718	447,670
„ 9a	111,9165	448,651
„ 9b	—	448,631
„ 9c	—	448,597

B

	4	3	2	1,5 Milliamp.
Nr. 7	257,251	257,246	257,242	257,241
„ 8	—	257,138	257,134	—
„ 9	257,104	257,099	257,095	257,094

Die für die einzelnen Thermometer gültigen Formeln, nach denen die Temperatur t_p aus dem beobachteten Widerstande w berechnet wurde, sind an den Kopf der Tabb. 1—3 gesetzt. Nach diesen Formeln sind zunächst die Werte t_p für die Eis- und Hundertpunktmessungen abgeleitet worden, die dann unter Berücksichtigung der sogleich zu erläuternden Beziehung zwischen der t_p- und der t-Skale (vgl. p. 865) in die t-Skale umgerechnet wurden, d. h. von der Platinskale in die thermodynamische. Die Abweichungen Δ der Werte t von 0^0 bzw. der aus dem Barometerstande berechneten Siedetemperatur, also die Unterschiede (Mittel–Beobachtung), in Temperatur ausgedrückt, sind in den Tabb. 1—3 angegeben.

Temperaturskale. Bei der Genauigkeit von $0{,}01^0$, mit welcher wir die Temperatur messen wollen, ist es wichtig, die Skale genau zu definieren.

Zwischen 0 und 100^0 ist nach internationaler Vereinbarung die Skale des Wasserstoffthermometers mit konstantem Volumen angenommen, bei dem der Druck des Gases 1 m Quecksilber bei 0^0 beträgt. Versuche, diese Skale über 100^0 hinaus fortzusetzen, stoßen auf Schwierigkeiten, weil der Wasserstoff mit wachsender Temperatur chemisch auf die Gefäßwand einwirkt oder hindurchdiffundiert. Man ersetzte ihn deshalb in höherer Temperatur durch Stickstoff. Damit erhält man aber eine neue Skale, und der Sprung gegen die Wasserstoffskale wird

noch größer, wenn man auch das Gasthermometer ändert und z. B. die Methode konstanten Druckes anwendet, die bei der Messung höherer Temperaturen Vorteile bieten kann.

Man macht sich von diesen Unterschieden zwischen den verschiedenen Gasskalen am einfachsten durch Einführung der thermodynamischen Skale frei. Die Korrektionen, die an den Angaben der einzelnen Gasthermometer anzubringen sind, um sie auf die thermodynamische Skale zu reduzieren, sind von verschiedenen Forschern, wie Berthelot, Buckingham, Callendar, Rose-Innes u. a. aus den Isothermen und dem Joule-Thomsonschen Effekt abgeleitet worden. Zwischen den Resultaten der verschiedenen Berechnungen bestehen freilich noch Unterschiede, doch liegen sie ziemlich in der heutigen Fehlergrenze des Gasthermometers. Wir wenden die Berthelotschen Zahlen[1]) an.

Die internationale Wasserstoffskale wird durch diese Reduktion oberhalb 0° kaum geändert; erst bei 350° erreicht der Unterschied den Betrag von 0,01°. Für das Stickstoffthermometer jedoch, das für den größten Teil unseres Meßbereiches in Frage kommt, ist die Korrektion merklich.

Reduktion der Platinthermometer auf die thermodynamische Skale. Aus dem gemessenen Widerstand w des Platinthermometers folgt zunächst die Temperatur t_p in der Platinskale nach der Formel

$$t_p = 100 \frac{w - w_0}{w_{100} - w_0} = \frac{w}{\alpha\, w_0} - \frac{1}{\alpha},$$

wenn w_0 und w_{100} den Widerstand bei 0 und 100° und α den mittleren Temperaturkoeffizienten zwischen 0 und 100° bedeuten. Weiter besteht zwischen t_p und der Temperatur t des Gasthermometers die von Callendar angegebene Beziehung

$$t = t_p + \delta \left\{ \left(\frac{t}{100} \right)^2 - \frac{t}{100} \right\}, \tag{1}$$

wo δ eine Konstante bezeichnet, die gewöhnlich durch die Beobachtung der bekannten Siedetemperatur des Schwefels bestimmt wird.

Wir setzen nun aus den angegebenen Gründen an Stelle der Gasskale die thermodynamische. Für den Schwefelsiede-

1) D. Berthelot, Trav. et Mém. du Bureau intern. 13. 1907.

punkt erhalten wir alsdann in der letzteren Skale nach der Messung von Callendar und Griffiths[1]), die das Luftthermometer mit dem konstanten Druck einer Atmosphäre benutzten,

$$444{,}53 + 0{,}41 = 444{,}94^\circ,$$

und nach der Beobachtung von Chappuis und Harker[2]), die das Stickstoffthermometer mit konstantem Volumen ($p_0 = 528$ mm) anwandten,

$$444{,}7 + 0{,}13 = 444{,}83^\circ.$$

Wir bleiben innerhalb der Genauigkeitsgrenze, wenn wir das Mittel aus beiden Messungen abrunden und für den Schwefelsiedepunkt bei dem normalen Druck von 760 mm Quecksilber in der thermodynamischen Skale den Wert

$$445{,}0^\circ$$

annehmen.

Abhängigkeit des Schwefelsiedepunktes vom Druck. Die Bestimmung des Schwefelsiedepunktes mit dem Platinthermometer geschieht in bekannter Weise in einer Glasröhre von 4—5 cm Weite bei Atmosphärendruck. Da dieser erheblichen Schwankungen unterliegt, so sind an den Beobachtungen Korrektionen zur Reduktion auf normalen Druck anzubringen. Als Grundlage hierfür benutzte man bisher die Regnaultsche Siedekurve[3]), gegen die sich der Einwand erheben läßt, daß sie mit stark überhitztem Dampf gewonnen wurde. Dies spricht sich darin aus, daß der normale Siedepunkt um einige Grad zu hoch ausfiel.

Callendar und Griffiths entnehmen unmittelbar aus der Formel Regnaults die Beziehung

$$t = t_{760} + 0{,}082\,(p - 760),$$

wo t die beobachtete Siedetemperatur bei dem Druck p und t_{760} die normale bei dem Druck von 760 mm Quecksilber bezeichnet.

Chappuis und Harker haben mit Rücksicht darauf, daß die Regnaultsche Formel besonders die Abhängigkeit für

---

1) H. L. Callendar u. E. H. Griffiths, Phil. Trans 182 I. p. 119. 1891.

2) P. Chappuis u. J. A. Harker, Trav. et Mém. du Bureau intern. 12. 1902.

3) V. Regnault, Rel. des expér. 2. p. 526. 1862.

große Druckunterschiede darstellt, aus den Zahlen in der Nähe des Atmosphärendruckes die Beziehung

$$t = t_{760} + 0{,}088\,(p - 760)$$

abgeleitet.

Aus einem reichen Beobachtungsmaterial, bei dem allerdings nur Druckunterschiede bis zu 30 mm vorkommen, berechnete Chree[1]) den Ausdruck

$$t = t_{760} + 0{,}090\,(p - 760) + 0{,}0002\,(p - 760)^2 .$$

Es ist kein Zweifel, daß alle diese Formeln nur für kleine Abweichungen vom normalen Druck brauchbar sind und daß sie schon bei Schwankungen zu Ungenauigkeiten führen, wie sie der Luftdruck zeitlich in Meereshöhe erfährt. Für höher gelegene Beobachtungsorte sind die Formeln unbrauchbar.

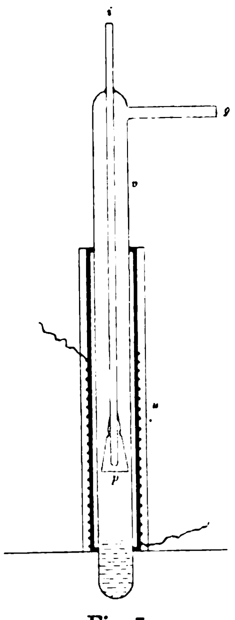


Fig. 7.

Wir haben deshalb die Abhängigkeit vom Druck neu bestimmt, und zwar innerhalb eines Druckunterschiedes von ± 100 mm gegen den normalen Wert. Der Schwefel wurde zu diesem Zweck in einer etwa 45 mm weiten, geschlossenen Glasröhre *v* (Fig. 7) von 65 cm Länge erhitzt, die an ihrem oberen Ende durch das 1 cm weite Seitenrohr *g* mit der künstlichen Atmosphäre, einer Flasche von 25 Liter Inhalt, in Verbindung stand. Der Druck wurde mit dem kleinen Manometer (Fig. 4) gemessen. Das Platinthermometer Nr. 9 befand sich am Boden der Röhre *i*, deren oberes offene Ende in das große Rohr *v* eingeschmolzen war, während das untere geschlossene in bekannter Weise durch einen Kegel aus ausgeglühter Asbestpappe *p* gegen den herabtropfenden Schwefel geschützt war. Man heizte von unten mit einem Bunsenbrenner und schützte die Mantelfläche des Zylinderrohres auf einer Länge von 40 cm durch ein mit Asbestpappe umwickeltes Tonrohr *u*, welches eine 28 cm lange Heizspule

1) C. Chree, Proc. Roy. Soc. 67. p. 3. 1901.

besaß. Ihre Stromstärke wurde so bemessen, daß die Temperatur des Siederohres nach dem Entfernen des Bunsenbrenners etwa 100° unter dem Schwefelsiedepunkt lag.

Bei Atmosphärendruck wurde derselbe Apparat mit offenem Siederohr benutzt, und hier haben wir uns überzeugt, daß sich das Platinthermometer über eine weite Strecke verschieben läßt, ohne daß seine Temperatur sich ändert, sobald der Schwefel mit dem Bunsenbrenner zum Sieden gebracht ist. Als Material für die Siederöhren benutzten wir Jenaer Glas 59^{III}, das sich vorzüglich bewährte. Es ist uns nie ein solches Rohr gesprungen, obwohl wir den darin erstarrten Schwefel vielfach wieder zum Sieden erhitzten.

Tab. 4 enthält alle Beobachtungen des Schwefelsiedepunktes, die mit Thermometer Nr. 9 angestellt worden sind: zuerst zwei Beobachtungsreihen vom Januar 1908 aus der ersten Periode des Thermometers, wo der Schwefel in einem gewöhnlichen offenen Siederohr erhitzt und der Druck mit dem Barometer gemessen wurde. Die Eintauchtiefe des Thermometers wurde hierbei mehrfach geändert. Mit dem geschlossenen Siederohr (Fig. 7) stellten wir erst eine Reihe von Versuchen an, während deren der zweite Sprung im Widerstand des Thermometers auftrat. Diese Beobachtungen sind nicht in Tab. 4 aufgenommen. Hier folgen vielmehr die Messungen aus der dritten Periode des Thermometers. Die beobachteten Widerstände w beziehen sich auf die 20 Ohmbüchse und eine Strombelastung von 2 Milliamp., die Temperaturen t_p in der Platinskale sind aus den Werten w nach den angegebenen Formeln berechnet. Die Drucke p sind auf 0° und normale Schwere bezogen.

Tabelle 4.

Siedepunkt des Schwefels.

Datum 1908	i Milliamp.	w	t_p	p mm Hg
Nr. 9a. $t_p = 448,651\,w - 257,095\,[1 + 2,7\,(i^2 - 4)\,10^{-6}]$.				
22. 1.	8	1,514528	422,40°	769,63
		603	43	769,77
		602	48	769,91
		547	40	769,18
		659	45	769,32
		694	47	769,48

Tabelle 4.

Siedepunkt des Schwefels (Fortsetzung).

Datum 1908	i Milliamp.	w	t_p	p mm Hg
23. 1.	3	1,515641	422,90°	774,93
		671	91	774,98
		676	91	774,97
		696	92	774,98
	1,5	685	92	774,96
		689	92	774,89
	3	681	91	774,88
		661	90	774,87

Nr. 9c. $t_p = 448,597\, w - 257,095$.

Datum 1908	i Milliamp.	w	t_p	p mm Hg
4. 4.	2	1,530103	429,31	859,55
		173	34	859,99
		221	36	860,29
		1,521610	425,50	808,14
		652	51	808,34
		702	54	808,55
		1,512230	421,29	754,29
		210	28	754,14
		202	27	754,11
		1,503961	417,58	709,28
		4006	60	709,52
		4030	61	709,58
		1,492369	412,38	650,02
		421	40	650,32
		503	44	650,55
9. 4.	2	1,512738	421,52	757,74
		718	51	757,56
		693	49	757,29
		679	49	757,30
		1,530363	429,42	861,59
		518	49	861,63
		531	50	861,66
		1,522210	425,76	812,11
		234	77	812,23
		242	78	812,22
		1,512532	421,42	756,32
		538	43	756,31
		1,503677	417,45	708,09
		738	48	708,41
		813	52	708,76
		1,493279	412,79	654,82
		392	84	655,41
		497	88	655,98
		1,512425	421,37	755,50
		409	37	755,39

In Tabelle 5 sind die Mittel der in der vorhergehenden Tabelle aufgeführten Werte t_p nebst den zugehörigen Drucken p zusammengestellt. In der Spalte (t_p — Formel (2)) stehen die Abweichungen der Zahlen t_p von den nach der quadratischen Formel

$$(2) \quad t_p = 421{,}712 + 0{,}08029(p - 760) - 0{,}00003924(p - 760)^2$$

berechneten Werten.

Tabelle 5.

Siedepunkt des Schwefels.

Datum 1908	p mm Hg	t_p	t_p — Form. (2)	t	t — Form. (3)
22. 1.	769,55	422,43°	−0,05°	445,82°	−0,05°
23. 1.	774,93	422,91	+0,01	446,37	+0,02
4. 4.	859,94	429,34	0,00	453,69	0,00
	808,34	425,52	+0,02	449,34	+0,03
	754,18	421,28	+0,04	444,52	+0,05
	709,46	417,60	+0,05	440,34	+0,06
	650,30	412,41	−0,02	434,46	−0,03
9. 4.	757,47	421,50	−0,01	444,77	+0,02
	861,63	429,47	0,00	453,83	0,00
	812,19	425,77	−0,02	449,62	−0,03
	756,32	421,43	+0,01	444,69	+0,03
	708,42	417,48	+0,01	440,20	+0,01
	655,40	412,84	−0,04	434,94	−0,06
	755,44	421,37	+0,02	444,62	+0,04

Bestimmung von δ. Unter der Annahme, daß der Schwefelsiedepunkt in der thermodynamischen Skale für $p = 760$ mm bei 445,00° liegt, folgt nach Formel (1) für die Größe δ des Thermometers Nr. 9

$$\delta = \frac{t - t_p}{\left(\frac{t}{100}\right)^2 - \frac{t}{100}} = \frac{23{,}29}{15{,}353} = 1{,}5170.$$

Für die Thermometer Nr. 7 und Nr. 8 liegen die in Tabelle 6 zusammengestellten Beobachtungen des Schwefelsiedepunktes vor. Sie beziehen sich alle auf Atmosphärendruck. Die mit Hilfe von Formel (2) auf den normalen Druck von 760 mm Quecksilber umgerechneten Werte $t_{p,\,760}$ stehen in der letzten Spalte. Im Mittel folgt hieraus in ähnlicher Weise wie vorher

Tabelle 6.

Siedepunkt des Schwefels.

Datum 1908	i Milliamp.	w	t_p	p mm Hg	$t_{p,760}$
		Nr. 7. $t_p = 454{,}282\,w - 257{,}242\,[1 + 2{,}7\,(i^2 - 4)\,10^{-6}]$			
16. 1.	3	1,495162	421,98°	763,60	421,69°
		5148	97	763,50	69
		5088	95	763,20	69
		5026	92	762,98	68
		4950	88	763,00	64
		4936	88	762,88	64
		4929	87	762,78	65
20. 1.	3	1,495525	422,14	766,25	421,64
	1,5	5559	16	766,27	66
	0,8	5578	17	766,27	67
	0,8	5579	18	766,22	68
	1,5	5570	17	766,15	68
	3	5573	17	766,10	68
		5584	17	766,12	68
		5599	18	766,13	69
		5614	18	766,21	70
		5645	20	766,26	70
		5655	20	766,30	70
		Nr. 8. $t_p = 111{,}6718\,w - 257{,}138$			
15. 1.	3	6,084149	422,290	768,32	421,63
		4169	292	32	63
		4165	292	32	63
		4089	283	32	62
		4091	283	32	62
		4161	291	32	63

für den Schwefelsiedepunkt $t_{p,760}$ und die Größe δ der beiden Thermometer:

	$t_{p,760}$	δ
Nr. 7	421,67°	1,5196
Nr. 8	421,63	1,5222

Die Werte von δ für die verschiedenen Thermometer unterscheiden sich so wenig voneinander, daß für alle drei das Mittel

$$\underline{\delta = 1{,}520}$$

angenommen wurde. Die Abweichung der einzelnen Werte

von diesem Mittel ist so gering, daß dadurch bei 200° höchstens ein Unterschied von 0,006° bewirkt wird, der in die Beobachtungsgrenze fällt. Die Umrechnung der Temperatur von der Platinskale auf die thermodynamische ist also für alle drei Thermometer nach der Gleichung

$$(1\,a) \qquad t - t_p = 1,520 \left\{ \left(\frac{t}{100}\right)^2 - \frac{t}{100} \right\}$$

ausgeführt worden. Zu diesem Zweck haben wir eine von Grad zu Grad fortschreitende Hilfstabelle aufgestellt.

Zunächst sind die Werte t_p der Tabelle 5 in die t-Skale übersetzt und in der fünften Spalte angegeben. Die darauf folgenden Zahlen t—Formel (3) bedeuten die Abweichungen der t-Werte von der quadratischen Gleichung

$$(3) \quad t = 445,00 + 0,0912(p - 760) - 0,000\,042(p - 760)^2,$$

welche die Abhängigkeit des Schwefelsiedepunktes vom Druck in dem Bereich von $p = 650$ bis $p = 850$ mm angibt.

Siedepunkte von Naphtalin und Benzophenon. Wir haben unsere Temperaturskale der sicheren Reproduktion halber noch durch die Siedepunkte von Naphtalin und Benzophenon festgelegt. Diese Körper, die von Kahlbaum geliefert waren, siedeten in ähnlichen Glasrohren wie der Schwefel. Das Tonrohr *u* (Fig. 7) bildete auch hier den Schutzmantel. Nur war der Heizstrom bei dem Sieden des Benzophenons viel kleiner als bei dem Schwefel, und bei dem Naphtalin wurde der Strom gar nicht eingeschaltet.

Das Naphtalin änderte seine Farbe während häufigen Siedens gar nicht, während das Benzophenon dunkler wurde. Auf die Siedetemperatur scheint diese Änderung jedoch keinen Einfluß auszuüben.

Zur Reduktion der bei Atmosphärendruck angestellten Beobachtungen auf den normalen Druck wurden bei Naphtalin bzw. Benzophenon die Formeln

$$t = t_{760} + 0,0585(p - 760) - 0,000\,025(p - 760)^2$$
$$t = t_{760} + 0,0638(p - 760) - 0,000\,025(p - 760)^2$$

benutzt. Sie sind abgeleitet aus den Beobachtungen von Crafts[1]), die sich auf Drucke zwischen 720 und 760 mm Quecksilber beziehen.

1) J. M. Crafts, Bull. de la soc. chim. N. F. **39**. p. 196 u. 277. 1883.

Tabelle 7.

Siedepunkt von Naphtalin.

Datum 1908	i Milliamp.	w	t_p	t	p mm Hg
		Nr. 7. $t_p = 454{,}282\,w - 257{,}242$			
21. 3.	2	1,037667	214,151°	218,064°	760,28
		663	150	063	28
		658	147	060	20
		647	142	055	20
		659	148	061	24
		661	149	062	24
		Nr. 8. $t_p = 447{,}670\,w - 257{,}134$			
14. 3.	2	1,052719	214,137	218,050	760,37
		733	143	056	37
		735	144	057	37
		693	125	037	37
		692	125	037	37
16. 3.	2	1,052960	214,245	218,163	762,19
		960	245	163	19
		943	237	155	761,94
		945	238	156	94
		905	220	137	94
		904	220	137	94
		Nr. 9. $t_p = 448{,}631\,w - 257{,}095$			
21. 3.	2	1,050374	214,135	218,047	759,97
		374	135	047	97
		378	137	050	760,03
		385	142	055	03

Tabelle 8.

Siedepunkt von Benzophenon. — Nr. 8. $t_p = 447{,}670\,w - 257{,}134$.

Datum 1908	i Milliamp.	w	t_p	t	p mm Hg
19. 3.	2	1,236061	296,213°	305,777°	755,30
		009	190	752	23
		064	215	779	23
		076	220	784	23
		076	220	784	25
		073	219	783	25

Unsere Beobachtungen sind in den Tabb. 7 und 8 enthalten. Mittelt man sie und reduziert sie auf den normalen Druck, so ergibt sich für den Siedepunkt von Naphtalin:

1908	Thermometer	t	p	t_{760}
21. 3.	Nr. 7	218,061°	760,24	218,047°
14. 3.	Nr. 8	218,047	760,37	218,025
16. 3.	"	218,152	762,02	218,034
21. 3.	Nr. 9	218,050	760,00	218,050
			Mittel	218,039

und für den Siedepunkt von Benzophenon:

1908	Thermometer	t	p	t_{760}
19. 3.	Nr. 8	305,777°	755,25	306,081°

Wir legen besondern Wert auf den Siedepunkt des Naphtalins, für den sich mit allen drei Thermometern mit einer Genauigkeit von etwa 0,01° der Wert 218,04° ergeben hat.

Beide Siedepunkte sind schon häufiger bestimmt worden, so von Callendar und Griffiths, sowie von Travers und Gwyer[1]) mit dem Platinthermometer unter der Annahme, daß der Schwefelsiedepunkt bei 444,53° liegt. Wir rechnen die Zahlen dieser Beobachter auf unsere Temperaturskale um, indem wir die Angabe für den Siedepunkt des Naphtalins um 0,08, die für Benzophenon um 0,20° erhöhen. Ferner liegen noch Beobachtungen von Crafts, sowie von Jaquerod und Wassmer[2]) vor, die mit dem Wasserstoffthermometer angestellt wurden und unmittelbar mit unseren Zahlen vergleichbar sind. Die folgenden Werte für den normalen Siedepunkt beziehen sich also alle auf die thermodynamische Skale.

	Naphtalin	Benzophenon
Crafts	218,06°	306,08°
Callendar und Griffiths . . .	218,02	306,0
Jaquerod und Wassmer . . .	217,68	305,44
Travers und Gwyer	218,12	306,0
Holborn und Henning	218,04	306,08

1) M. W. Travers u. A. G. C. Gwyer, Proc. Roy. Soc. 74. p. 528. 1905.

2) A. Jaquerod u. E. Wassmer, Journ. de chim. et de phys. 2. p. 52. 1904.

Wie man sieht, weichen die Zahlen von Jaquerod und Wassmer von allen übrigen stark ab.

Vergleichung der Platinthermometer mit dem Stickstoffthermometer. Um uns von der Annahme, daß die quadratische Gleichung (1) zwischen der Platinskale und der thermodynamischen Skale über weite Temperaturbereiche gültig ist, zu befreien, sind die Platinthermometer Nr. 7 und Nr. 9, die bei der Messung des Sättigungsdruckes von Wasserdampf benutzt wurden, noch an das Stickstoffthermometer bei 150 und 200° angeschlossen worden. Zu diesem Zweck tauchten die Thermometer in ein elektrisch geheiztes Ölbad, dessen Temperatur bei Verwendung von Akkumulatorenstrom stundenlang auf einige hundertel Grad konstant gehalten werden konnte. Ebenso war für die Gleichmäßigkeit der Temperatur über das ganze Bad durch eine kräftige Rührvorrichtung gesorgt, so daß die Platinthermometer sich nicht änderten, wenn sie verschieden tief eintauchten.

Die Messungen mit dem Gasthermometer, dessen Genauigkeit wir auf $\pm$ 0,02° schätzen, hat Herr Feustel ausgeführt. Sie sollen a. a. O. näher beschrieben werden. Hier möge die Bemerkung genügen, daß die Methode konstanten Volumens angewandt wurde und der Druck des Gases, das sich in einem Gefäß aus Jenaer Glas 59 III von 315 ccm Inhalt befand, 705 mm bei 0° betrug.

Die Beobachtungen sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Die Werte t' stellen die Angaben des Stickstoffthermometers dar, nachdem sie wegen der Reduktion auf die thermodynamische Skale bei 150° um 0,015° und bei 200° um 0.034° erhöht worden sind. Mit t sind die Temperaturen bezeichnet, die aus den Werten t_p nach Formel (1a) berechnet wurden und den Werten t_p liegen wiederum die beobachteten Widerstände w zugrunde. Die Unterschiede $(t' - t)$ zwischen Gasthermometer und Platinthermometer fallen bei Thermometer Nr. 7 vollständig in die Beobachtungsgrenze; bei Thermometer Nr. 9 sind sie besonders an einem Tage etwas größer. Doch haben wir hierauf kein Gewicht gelegt, da beide Platinthermometer bei dem um 18° höher gelegenen Siedepunkt des Naphtalins befriedigend übereinstimmen.

Tabelle 9.

Vergleichung der Platinthermometer mit dem Stickstoffthermometer.

Datum 1908	t'	Nr. 7. $t_p = 454{,}282\,w - 257{,}242$				Nr. 9. $t_p = 448{,}597\,w - 257{,}095$			
		w	t_p	t	$t'-t$	w	t_p	t	$t'-t$
13. 5.	151,85°	0,8978607	150,640°	151,836°	+0,01°	0,9088957	150,633°	151,829°	+0,02°
	89	80002	703	901	−0,01	90275	692	890	0,00
	95	81449	769	969	−0,02	91742	758	958	0,00
	152,03	82806	831	152,033	0,00	93156	821	152,023	+0,01
	12	84267	897	101	+0,02	94698	890	094	+0,03
	17	85619	958	164	+0,01	96054	951	157	+0,01
	22	86840	151,014	222	0,00	97265	151,006	214	+0,01
14. 5.	203,21	1,006591	200,034	203,222	−0,01	1,018992	200,022	203,210	0,00
	19	6576	027	215	−0,02	8979	016	203	−0,01
	21	6548	015	202	+0,01	8931	199,994	180	+0,03
	18	6457	199,973	158	+0,02	8856	961	146	+0,03
	202,97	6061	793	202,970	0,00	8427	768	202,943	+0,03
15. 5.	204,06	1,008337	200,827	204,055	0,00	1,020740	200,806	204,033	+0,03
	26	8770	201,024	261	0,00	1190	201,008	244	+0,02
	53	9316	272	522	+0,01	1745	257	506	+0,02
	56	9402	311	562	0,00	1817	289	539	+0,02
	59	9434	326	578	+0,01	1958	352	605	−0,02
16. 5.	201,12	1,002183	198,032	201,124	+0,01	1,014499	198,006	201,096	+0,03
	11	2135	010	101	+0,01	4449	197,984	073	+0,04
	09	2076	197,983	072	+0,02	4393	959	047	+0,04
	06	2038	966	055	0,00	4364	946	034	+0,03
	200,78	1425	687	200,762	+0,02	3719	197,656	200,730	+0,05
	81	1495	719	796	+0,01	3784	685	760	+0,05

IV. Beobachtungen des Sättigungsdruckes von Wasserdampf.

Über 100° sind zwei Beobachtungsreihen angestellt worden, zwischen denen das Thermometer Nr. 7, das zuerst für die Messung der Dampftemperatur diente, gegen das Thermometer Nr. 9 ausgewechselt wurde. Die Beobachtungstemperaturen wurden im allgemeinen in Intervallen von 10 zu 10° gewählt. Abweichungen von dieser Reihenfolge traten nur dann ein, wenn die obere Quecksilberkuppe des Manometers in eine Zimmerdecke gefallen wäre. Hier ist die Ablesung unbequem.

Ein Beobachtungssatz besteht aus 8 bis 10 Einzelbeobachtungen, die in Pausen von etwa 12 Minuten aufeinander folgten, und jede Einzelbeobachtung wiederum aus je zwei gleichzeitigen Ablesungen von Thermometer und Manometer, zwischen die die Einstellungen des Vergleichswiderstandes und des Barometers fielen. Wenn der Apparat (Fig. 5) vollständig dicht war, so stieg der Druck langsam an, weil der Dampf nach seiner Kondensation im Gefäß K_6 ein Luftquantum verdrängte, dessen Volumen gegen den Inhalt der künstlichen Atmosphäre noch merkbar ist. Um zu prüfen, wie das Thermometer bei Änderung des Druckes folgt, haben wir oft von Zeit zu Zeit den Druck absichtlich stärker variiert. Ferner wurde gewöhnlich nach drei oder vier Beobachtungen der Heizstrom in der Spule E_6 und damit die Verdampfung geändert.

Tabb. 10 und 11, die die Messungen oberhalb 100° enthalten, zeigen, daß die Beobachtungen jedes Satzes bis auf wenige tausendstel Grad miteinander übereinstimmen. Nach dem Datum folgen zunächst die beobachteten Widerstände w des Platinthermometers, dann die daraus abgeleiteten Temperaturen t_p und t und die beobachteten Drucke p, reduziert auf 0° und normale Schwere.

Tabelle 10.

Beobachtungen des Sättigungsdruckes. Thermometer Nr. 7.

Datum	w	t_p	t	p mm Hg	$t - t_{Th}$
12. 12. 07	3,429215	131,351°	131,993°	2149,1	+ 0,058°
	29513	385	2,028	51,6	053
	29844	422	2,066	54,0	054
	30137	456	2,101	56,1	056
	28567	278	1,918	44,2	059
	29428	375	2,018	50,4	062

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Datum	w	t_p	t	p mm Hg	$t - t_{Th}$
13. 12. 07	3,433824	131,873°	132,529°	2183,6	+0,056°
	4441	943	601	88,2	057
	5119	132,020	680	93,0	062
	3778	131,868	524	83,2	057
	4078	902	558	85,3	059
	4497	950	608	88,2	064
	5315	132,042	702	94,4	062
	5941	118	775	2198,8	068
	6659	195	859	2204,0	071
16. 12. 07	3,249465	110,982	111,171	1117,1	+0,022
	49836	111,024	213	18,8	018
	50213	066	256	20,3	021
	50448	093	284	21,7	012
	50587	109	300	22,2	014
	50722	124	315	22,6	019
	48518	110,874	061	13,7	005
	48786	905	092	14,6	012
	49006	930	118	15,3	017
17. 12. 07	3,322652	119,275	119,632	1471,8	+0,023
	2894	303	661	72,7	033
	3157	332	690	74,4	026
	3334	352	711	75,1	032
	3369	356	715	75,6	025
	3413	361	720	76,1	020
	3676	391	751	77,1	030
	3857	412	772	78,3	025
	4048	433	794	79,2	028
18. 12. 07	3,502193	139,621	140,485	2746,3	+0,085
	2344	638	503	47,8	083
	2442	649	514	49,1	078
	2272	630	495	47,1	084
	2067	607	471	45,5	081
	1920	590	454	44,6	076
	1787	575	438	43,2	078
	1763	572	435	43,1	076
	1773	573	436	43,3	074

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Datum	w	t_p	t	p mm Hg	$t - t_{Th}$
19. 12. 07	3,626825	153,744°	155,041°	4078,9	+0,111°
	7112	777	075	81,0	126
	7274	795	094	83,6	120
	7234	791	090	82,9	123
	7138	779	077	82,2	116
	7064	771	069	80,9	121
	7010	765	063	80,1	122
	7042	769	067	80,6	121
	7122	778	076	81,8	119
20. 12. 07	3,679729	159,739	161,241	4782,7	+0,136
	9599	725	226	80,7	138
	9430	706	206	78,5	136
	9343	696	196	77,2	137
	9312	692	192	76,6	138
	9264	687	187	76,0	138
	8840	639	137	69,8	139
	8356	584	080	63,3	136
	7886	531	025	56,4	138
21. 12. 07	3,768612	169,812	171,683	6182,4	+0,188
	8424	790	660	79,0	188
	8212	766	635	75,7	186
	7761	715	582	68,1	184
	7262	659	524	58,3	192
	6691	594	456	48,7	189
23. 12. 07	3,836058	177,455	179,629	7448,8	+0,240
	3793	198	361	402,6	241
	7511	619	800	477,9	238
	9347	828	180,018	516,5	237
	8759	761	179,948	503,8	241
	8757	761	948	504,3	238
31. 12. 07	3,935074	188,676	191,332	9683,8	+0,283
	4920	658	313	79,9	283
	4898	656	311	79,2	284
	4972	664	319	80,9	282
	5193	689	345	85,7	288
	5450	718	376	90,0	298

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Datum	w	t_p	t	p mm Hg	$t - t_{Th}$
7. 1. 08	4,010994	197,279°	200,335°	11729,2	+0,346°
	11613	349	408	743,9	360
	11835	374	434	752,4	351
	11952	387	448	755,6	352
	12098	404	466	760,0	353
	12265	423	486	764,3	355
	06754	196,798	199,830	603,0	356
	06949	820	853	608,6	356
	07169	845	879	613,9	361
8. 1. 08	4,040056	200,572	203,788	12599,4	+0,363
	0071	574	790	599,9	363
	0139	581	797	601,5	364
	0208	589	806	604,0	363
	0301	600	817	606,4	365
	0354	606	824	608,5	364
	0253	594	811	604,8	365
	40010	567	783	598,5	362
	39723	534	748	590,4	358

Tabelle 11.

Beobachtungen des Sättigungsdruckes. Thermometer Nr. 9.

Datum	w	t_p	t	p mm Hg	$t - t_{Th}$
29. 1. 08	1,019851	200,458°	203,668°	12569,3	+0,359°
	19936	496	708	78,5	364
	19977	515	728	83,3	365
	19975	514	727	83,8	364
	19987	519	732	84,7	364
	19987	519	732	84,8	363
	20053	549	764	91,8	368
30. 1. 08	1,014317	197,975	201,065	11911,1	+0,342
	4356	993	084	915,3	344
	4360	995	086	916,0	343
	4378	198,003	094	917,6	345
	4427	025	117	922,9	347

Tabelle 11 (Fortsetzung).

Datum	w	t_p	t	p mm Hg	$t - t_{Th}$
31. 1. 08	0,9934338	188,606°	191,259°	9667,2	+0,289°
	5266	648	303	76,0	291
	6077	684	340	83,5	293
	6423	700	357	87,6	290
	6884	720	378	91,8	291
	7357	741	400	96,4	292
1. 2. 08	0,9695101	177,878	180,065	7525,2	+0,234
	5905	909	102	31,4	236
	6610	940	134	36,7	237
	7177	966	164	42,2	235
	8009	178,003	200	47,9	239
	8781	038	237	54,0	241
	9572	073	273	60,0	242
	0,9700289	105	306	65,5	244
	0809	129	331	69,3	247
	1365	154	357	74,0	247
5. 2. 08	1,008199	195,230	198,186	11213,7	+0,327
	8241	249	206	218,6	327
	8292	272	230	224,0	328
	8322	286	245	227,5	329
	8339	293	252	229,4	328
	8361	303	263	231,2	331
	8399	320	280	234,9	333
6. 2. 08	0,9714110	178,726	180,953	7679,8	+0,240
	15409	784	013	690,7	238
	16644	839	070	701,2	236
	17442	875	108	707,1	241
	17723	888	121	709,6	239
	18040	902	136	712,7	237
	18708	932	167	718,0	238
	19410	965	202	724,3	237
	20146	996	234	730,0	237
	20876	179,029	268	735,9	238
11. 2. 08	0,9901720	187,143	189,730	9347,1	+0,292
	01339	126	713	44,4	288
	00985	110	696	41,6	285
	00668	095	680	38,9	282

Tabelle 11 (Fortsetzung).

Datum	w	t_p	t	p mm Hg	$t - t_{Th}$
.1. 2. 08	0,9900052	187,068°	189,652°	9832,7	+0,284°
	0,9899425	040	623	26,9	283
	98763	010	591	20,1	284
	98113	186,981	561	14,2	283
.7. 2. 08	0,9422192	165,629	167,343	5564,7	+0,176
	2491	642	356	66,6	175
	2753	654	369	68,4	175
	3089	669	384	70,2	177
	3735	698	414	74,9	172
	4468	731	448	79,0	176
	5095	759	477	83,1	175
	5840	792	512	87,5	178
18. 2. 08	0,9296448	159,987	161,498	4812,8	+0,146
	6904	160,008	519	14,8	151
	7309	026	538	17,2	150
	7687	043	556	19,1	152
	7649	041	553	18,6	153
	7454	032	544	17,8	151
	7473	033	545	17,7	153
	7493	034	546	18,1	150
19. 2. 08	0,8849759	139,946	140,819	2773,1	+0,075
	50079	961	835	74,4	074
	50448	977	851	75,9	071
	50830	994	869	77,2	073
	51052	140,004	879	77,9	074
	51025	003	878	77,8	074
	51002	002	877	77,9	072
	51116	007	882	78,3	073
20. 2. 08	0,8609790	129,180	129,768	2011,3	+0,052
	10176	197	785	12,2	054
	10539	214	802	13,2	054
	10929	231	820	14,4	052
	11243	245	834	15,4	050
	11436	254	843	15,8	052
	11666	264	854	16,5	052
	11878	274	864	16,9	055

Tabelle 11 (Fortsetzung).

Datum	w	t_p	t	p mm Hg	$t - t_{Th}$
21. 2. 08	0,8400772	119,802°	120,171°	1496,9	+0,030°
	0848	806	175	497,2	028
	1454	833	202	498,8	031
	2003	858	228	499,5	032
	2556	883	253	500,7	032
	2960	901	272	501,7	030
	3301	916	287	502,6	026
	3663	932	304	503,3	028
	3941	945	317	503,8	030
22. 2. 08	0,8190203	110,355	110,531	1094,0	+0,007
	0563	371	548	4,4	013
	0845	384	561	5,0	010
	1145	398	575	5,4	013
	1434	411	588	6,0	010
	1573	417	595	6,2	011
	1710	423	601	6,4	012
	1874	430	608	6,6	013

Um die Beobachtungen untereinander und dann auch mit früheren Messungen vergleichen zu können, werden sie gegenübergestellt den Werten, die sich aus der Thiesenschen[1]) Formel

$$(t + 273) \log \frac{p}{760} = 5{,}409\,(t - 100) - 0{,}508 \,.\, 10^{-8} \{(365 - t)^4 - 265^4\}$$

ergeben, und zwar werden für die beobachteten Drucke nach dieser Formel die Temperaturen t_{Th} berechnet. Die Differenzen zwischen diesen berechneten Temperaturen und den beobachteten t sind in der letzten Spalte der Tabb. 10 und 11 aufgeführt. Diese Art der Darstellung ist schon früher[2]) mit Vorteil benutzt worden.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, bemerken wir dabei ausdrücklich, daß die Thiesensche Formel mit unseren Beobachtungen nicht übereinstimmt; doch ist dies für die vorliegende Verwendung gleichgültig.

---

1) M. Thiesen, Wied. Ann. 67. p. 692. 1899.

2) F. Henning, l. c.

Tabelle 12.

Beobachtungen des Sättigungsdruckes.

Thermometer Nr. 7 und Nr. 9.

um 08	Nr. 7		Nr. 9		t	p mm Hg	$t-t_{Th}$
	w	t_p	w	t_p			
4.	0,7652056	90,377°	0,7745718	90,376°	90,244°	530,64	+0,001°
	2395	393	6122	394	259	0,94	+0,001
	2715	407	6383	405	272	1,23	−0,001
	3453	441	7149	440	308	1,76	+0,009
	3685	451	7389	451	318	2,04	+0,005
	0,7645624	085	0,7739264	086	89,947	4,48	+0,013
	5870	096	9443	094	957	4,65	+0,015
4.	0,7647383	90,165	0,7740984	90,163	90,027	526,11	+0,009
	529	171	1103	169	033	6,24	009
	663	178	1284	177	041	6,37	010
	0,7650364	300	0,7743995	298	164	8,85	010
	463	305	4149	305	170	8,99	009
	562	309	4235	309	174	9,11	007
4.	0,7428527	80,223	0,7519395	80,223	79,980	354,64	+0,014
	29109	249	19960	248	80,005	5,02	013
	29642	273	20461	271	029	5,38	012
	30642	319	21540	319	077	6,11	009
	31263	347	22077	343	103	6,43	013
	31665	365	22555	365	123	6,82	006
5.	0,7029761	62,107	0,7115626	62,110	61,749	161,70	+0,027
	32826	247	18687	247	889	2,75	025
	34745	334	20686	337	977	3,28	042
	36255	402	22070	399	62,043	3,77	042
	39053	580	24913	526	171	4,75	039
	38937	524	24891	525	168	4,76	035
	38954	525	24742	519	165	4,74	034
5.	0,6786893	51,074	0,6869515	51,069	50,692	95,53	+0,046
	586	065	301	060	682	95,52	038
	696	065	347	062	683	95,52	039
5.	0,6801546	51,740	0,6884456	51,740	51,360	98,69	+0,053
	1436	735	84460	740	357	67	054
	1684	746	84544	744	365	69	058
	9964	52,122	93006	52,123	743	100,55	054
	09940	121	92905	119	740	58	045
	10206	133	93168	130	751	59	054

Tabelle 12 (Fortsetzung).

Datum 1908	Nr. 7 w	Nr. 7 t_p	Nr. 9 w	Nr. 9 t_p	t	p mm Hg	$t - t_{Th}$
6. 5.	0,6978693	59,787°	0,7063821	59,786°	59,421°	145,29	+0,020°
	708	788	858	788	422	5,33	015
	604	783	746	783	417	5,30	014
	0,6987690	60,196	0,7072969	60,196	832	148,04	026
	698	197	944	195	832	8,07	022
	606	192	882	192	828	8,07	018
	0,7208364	70,221	0,7296377	70,218	69,899	232,66	−0,001
	263	216	343	217	897	2,66	−0,003
	298	218	345	217	897	2,69	−0,006
	0,7211747	375	0,7299865	375	70,056	4,28	−0,004
	778	376	870	375	057	4,28	−0,003
	659	371	866	375	054	4,24	−0,002
7. 5.	0,7210477	70,317	0,7298562	70,316	69,997	233,57	+0,007
	461	316	529	315	997	3,56	008
	448	316	515	314	996	3,55	008
	0,7214645	506	0,7302766	505	70,187	5,50	006
	734	510	881	510	192	5,51	010
	672	508	808	507	190	5,51	008
	0,7419809	79,827	0,7510516	79,824	79,578	349,20	−0,008
	755	824	524	825	577	11	−0,002
	730	823	397	819	574	10	−0,005
	0,7422698	958	0,7513446	956	712	351,06	−0,004
	711	958	436	955	712	05	−0,003
	658	956	445	956	711	04	−0,004
8. 5.	0,7420642	79,864	0,7511372	79,863	79,617	349,48	+0,012
	608	863	319	861	616	44	014
	685	866	400	864	619	45	016
	0,7426177	80,116	0,7516993	80,115	872	353,07	015
	147	114	928	112	869	03	015
	142	114	958	113	869	05	013
	0,7646327	90,117	0,7739888	90,114	89,978	525,26	+0,003
	290	115	917	115	89,977	5,25	003
	334	117	913	115	89,978	5,25	004
	0,7648338	208	0,7741982	208	90,071	7,12	003
	360	209	960	207	071	7,10	004
	364	209	945	206	070	7,12	002

Tabelle 12 (Fortsetzung).

Datum 1908	Nr. 7		Nr. 9		t	p mm Hg	$t - t_{Th}$
	w	t_p	w	t_p			
21. 5.	0,8023258	107,240°	0,8121638	107,239°	107,359°	982,36	+0,014°
	3153	235	1521	234	355	2,31	012
	3136	235	1501	233	354	2,35	010
	4236	285	2637	284	405	3,92	014
	4277	286	2633	284	406	3,98	013
	4231	284	2618	283	405	3,98	012

Tab. 12 enthält in ähnlicher Anordnung die Beobachtungen, die mit dem kleinen Siedeapparat (Fig. 6) angestellt wurden. Sie beziehen sich mit einer Ausnahme auf Temperaturen unterhalb 100°. Es wurden hier stets die beiden Thermometer Nr. 7 und Nr. 9 beobachtet, die sich in den Röhren T_1 und T_2 befanden. Ihre Angaben unterscheiden sich voneinander meistens nur um wenige tausendstel Grad. Deshalb sind nur die aus den beobachteten Widerständen abgeleiteten Temperaturen t_p getrennt aufgeführt, die Temperaturen t geben das Mittel der beiden Thermometer an.

Der Druck im Siedeapparat war anfangs wegen undichter Stellen in den Leitungen nicht ganz konstant. Später änderte er sich bei stundenlangem Sieden nur um wenige hundertstel Millimeter. Größere Schwankungen führten wir dann absichtlich zwischen den Beobachtungen herbei, und zwar wurde dabei der Druck vergrößert, da bei dem umgekehrten Vorgang, der die Dampfentwickelung beschleunigt, leicht Wasser in die Druckleitung hinübertritt. Hierfür war freilich auch noch eine Falle zwischen der künstlichen Atmosphäre und dem Rückflußkühler vorgesehen.

V. Beobachtungsergebnisse.

Aus den Abweichungen $t - t_{Th}$ (beobachtete Temperatur, vermindert um die aus dem beobachteten Druck nach der Thiesenschen Formel berechneten Temperatur) sind Mittelwerte für jeden Beobachtungssatz gebildet und in Tab. 13

nach den zugehörigen Temperaturen t_{Th} angeordnet. **Fig. 8, Taf. VIII, gibt eine graphische Darstellung dieser Tabelle. Die** Werte sind durch Punkte bezeichnet. **Wie man sieht, weicht** selten ein Punkt um mehr als 0,01° von **der Kurve ab, die** unter gleichmäßiger Berücksichtigung aller **Beobachtungen eingezeichnet** wurde.

Tabelle 13.

t_{Th}	$t - t_{Th}$	t_{Th}	$t - t_{Th}$
50,6°	+0,041°	132,6°	+0,062°
51,5	+0,053	140,4	0,079
59,6	+0,019	140,8	0,073
62,0	+0,035	155,0	0,120
70,0	−0,008	160,0	0,137
70,6	+0,008	161,4	0,151
79,7	−0,004	167,2	0,176
79,7	+0,014	171,4	0,188
80,0	+0,011	179,5	0,239
90,0	0,003	180,0	0,240
90,1	0,009	180,9	0,238
90,3	0,006	189,4	0,285
107,4	0,013	191,0	0,286
110,6	0,011	191,0	0,291
111,2	0,016	197,9	0,339
119,7	0,027	199,9	0,354
120,2	0,030	200,7	0,344
129,8	0,053	203,4	0,363
132,0	0,057	203,4	+0,364

Das punktierte Stück unter 50° ist nach den Beobachtungen von Thiesen und Scheel konstruiert, die man vorläufig als die wahrscheinlichsten dieses Intervalles ansehen wird. Sie sind durch + bezeichnet. Ferner findet man über 100° noch mit × markierte Punkte, welche die Beobachtungen von Knoblauch, Linde und Klebe bedeuten. Die Mittelwerte, welche diese Forscher für den Sättigungsdruck von 10 zu 10° zwischen 100 und 180° unter Vorbehalt mitteilen, stimmen mit unseren Resultaten gut überein. Die Einzelwerte jedoch, die, so weit sie angegeben sind, in Fig. 8 aufgenommen wurden, zeigen Abweichungen bis zu ± 0,2°.

Von Interesse ist es noch, unsere Ergebnisse mit denen Regnaults zu vergleichen, dessen Messungen sich über das Intervall von 0—230° erstrecken und die bisher stets bei allen Anwendungen zugrunde gelegt worden sind. Da die Einzelbeobachtungen entsprechend der damaligen Meßgenauigkeit Unterschiede von mehreren zehntel Grad untereinander aufweisen, so kommt natürlich viel auf eine richtige Auswahl und Interpolation des Beobachtungsmateriales an. Tab. 14 enthält die Differenzen zwischen unseren Beobachtungen und den Regnaultschen, in Temperatur ausgedrückt. Für diese haben wir einmal die Darstellung von Regnault selbst (*H*-Formel), dann die von Broch und drittens die von Henning zugrunde gelegt. Die letzte liefert wohl die wahrscheinlichsten Werte, da sich gegen die Darstellung Regnaults sowohl, wie gegen die Brochs manche Bedenken geltend machen lassen.

Tabelle 14.

t	Holborn u. Henning — Regnault		
	nach *H*-Formel	nach Broch	nach Henning
50°	− 0,06°	− 0,07°	− 0,02°
60	− 0,05	− 0,04	− 0,02
70	− 0,04	− 0,02	− 0,01
80	− 0,03	− 0,01	− 0,01
90	− 0,02	− 0,02	0,00
100	0,00	0,00	0,00
110	+ 0,02		0,00
120	+ 0,05		+ 0,01
130	+ 0,08		+ 0,01
140	+ 0,11		+ 0,02
150	+ 0,13		+ 0,02
160	+ 0,16		+ 0,02
170	+ 0,18		+ 0,01
180	+ 0,19		+ 0,02
190	+ 0,19		+ 0,01
200	+ 0,17		+ 0,02

Unter dieser Annahme liegen die Unterschiede zwischen Regnaults und unseren Messungen zwischen 0,00 und 0,02°, sind also fast verschwindend klein. Dieses Resultat zeigt, daß

Tabelle 15.

Sättigungsdruck des Wasserdampfes (mm Quecksilber).

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0°	*4,579*	*4,924*	*5,290*	*5,681*	*6,097*	*6,541*	*7,011*	*7,511*	*8,042*	*8,606*
10	*9,206*	*9,840*	*10,513*	*11,226*	*11,980*	*12,779*	*13,624*	*14,517*	*15,460*	*16,456*
20	*17,51*	*18,62*	*19,79*	*21,02*	*22,32*	*23,69*	*25,13*	*26,65*	*28,25*	*29,94*
30	*31,71*	*33,57*	*35,53*	*37,59*	*39,75*	*42,02*	*44,40*	*46,90*	*49,51*	*52,26*
40	*55,13*	*58,14*	*61,30*	*64,59*	*68,05*	*71,66*	*75,43*	*79,38*	*83,50*	*87,80*
50	92,30	96,99	101,88	106,99	112,30	117,85	123,61	129,63	135,89	142,41
60	149,19	156,24	163,58	171,20	179,13	187,36	195,92	204,80	214,02	223,58
70	233,53	243,8	254,5	265,6	277,1	289,0	301,3	314,0	327,2	340,9
80	355,1	369,7	384,9	400,5	416,7	433,5	450,8	468,6	487,1	506,1
90	525,8	546,1	567,1	588,7	611,0	634,0	657,7	682,1	707,3	733,3
100	760,0	787,5	815,9	845,1	875,1	906,1	937,9	970,6	1004,3	1038,8
110	1074,5	1111,1	1148,7	1187,4	1227,1	1267,9	1309,8	1352,8	1397,0	1442,4
120	1488,9	1536,6	1585,7	1636,0	1687,5	1740,5	1794,7	1850,3	1907,3	1965,8
130	2025,6	2086,9	2149,8	2214,0	2280,0	2347,5	2416,5	2487,3	2559,7	2633,8
140	2709,5	2787,1	2866,4	2947,7	3030,5	3115,3	3202,1	3290,8	3381,3	3474,0
150	3568,7	3665,3	3764,1	3864,9	3968	4073	4181	4290	4402	4517
160	4633	4752	4874	4998	5124	5253	5384	5518	5655	5794
170	5937	6081	6229	6379	6533	6689	6848	7010	7175	7343
180	7514	7688	7866	8046	8230	8417	8608	8802	8999	9200
190	9404	9612	9823	10038	10256	10479	10705	10934	11168	11406
200	11647	11893	12142	12395	12653	12915				

die Regnaultsche Temperaturskale zwischen 50 und 200° mit der von uns zugrunde gelegten fast völlig übereinstimmt. Unterhalb 40° weichen Regnaults Messungen des Sättigungsdruckes erheblich von den neueren Beobachtungen ab. Diese Unterschiede haben ihren Grund wohl weniger in der Verschiedenheit der Temperaturskalen als in den Schwierigkeiten der statischen Methode, die Regnault bei den tieferen Temperaturen benutzte.

Zum Schluß geben wir in Tab. 15 die Sättigungsdrucke nach unseren Beobachtungen von Grad zu Grad, so daß eine auf 0,01° genaue Interpolation möglich ist. Die kursiv gedruckten Werte unter 50° sind nach den Beobachtungen von Thiesen und Scheel angefügt. Die Fehlergrenze unserer Resultate wird durch die Genauigkeit des Stickstoffthermometers bestimmt und dürfte auch bei 200° den Betrag von ± 0,02° nicht überschreiten.

(Eingegangen 9. Juli 1908.)

2. *Die Bewegung kapillarer Grenzflächen und die Randwinkelgesetze für bewegte reibende Flüssigkeiten;*

von Rudolf H. Weber.

I. Die Bewegungsgleichungen und die Grenz- und Randbedingungen.

Wendet man das D'Alembertsche Prinzip

$$\sum (X' \delta x + Y' \delta y + Z' \delta z) = 0$$

auf ein System von Flüssigkeiten an, so hat man unter den „verlorenen Kräften" X', Y', Z' die Summe der auf die einzelnen Volumenelemente $d\tau$ wirkenden verlorenen Kräfte, vermehrt um die in den Grenzflächen wirkenden Kapillaren- und Reibungskräfte, zu verstehen.

1. Es sind die verlorenen Kräfte eines Volumenelementes einer Flüssigkeit 1, der Dichte ε_1, wenn wir sie als inkompressibel voraussetzen, und für die äußeren Kräfte ein Potential Π annehmen, so daß $K = -\operatorname{grad} \Pi$,

$$(1) \quad \begin{cases} X_1 = -\varepsilon_1 \left(\dfrac{\partial \Pi}{\partial x} - \dfrac{d u_1}{d t} \right) + a_1 \Delta u_1 , \\ Y_1 = -\varepsilon_1 \left(\dfrac{\partial \Pi}{\partial y} - \dfrac{d v_1}{d t} \right) + a_1 \Delta v_1 , \\ Z_1 = -\varepsilon_1 \left(\dfrac{\partial \Pi}{\partial z} - \dfrac{d w_1}{d t} \right) + a_1 \Delta w_1 . \end{cases}$$

Die letzten, von der Reibung a_1 herrührenden Glieder erhält man bekanntlich aus dem Grundprinzip der Reibung, daß die umgebende Flüssigkeit das Element $d\tau$ in den x-, y-, z-Richtungen mitzuführen sucht mit Kräften, die gegeben sind durch

$$a_1 \int \frac{\partial u_1}{\partial n} d o ; \quad a_1 \int \frac{\partial v_1}{\partial n} d o ; \quad a_1 \int \frac{\partial w_1}{\partial n} d o ,$$

worin die Integrale über die Oberflächen von $d\tau$ zu erstrecken sind. Die Anwendung des Gaussschen Integralsatzes bringt diese Kräfte auf die Formen

$$a_1 \Delta u_1 \, d\tau ; \quad a_1 \Delta v_1 \, d\tau ; \quad a_1 \Delta w_1 \, d\tau .$$

2. Diese Reibungskräfte sehen anders aus für ein an der Grenze $O_{1,2}$ mit einer anderen Flüssigkeit gelegenes Element. Wählt man ein solches Element in der Form eines Zylinders, dessen Basisflächen do der Grenzfläche parallel liegen und unendlich klein sind, und dessen Mantelfläche unendlich klein höherer Ordnung ist, so wirkt auf die an die Grenzfläche $O_{1,2}$ angrenzende Basisfläche die äußere Reibung in der x-Richung

$$b_{1,2}(u_2 - u_1)\, do,$$

wenn u_2 die x-Komponente der Geschwindigkeit in der angrenzenden Flüssigkeit (2) ist; auf die gegenüberliegende Basisfläche, wie bei der inneren Reibung die Kraftkomponente

$$a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_1}\, do,$$

und m_1 ist die, relativ zum Zylinder nach außen, relativ zur Grenzfläche $O_{1,2}$ also nach dem Inneren der Flüssigkeit (1) gerichtete Normale. Somit trägt die Reibung an dem Grenzflächenelement do zum D'Alembertschen Prinzip den Beitrag bei:

$$(2)\quad \begin{cases} \left\{a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_1} - b(u_1 - u_2)\right\} do\, \delta x + \left\{a_1 \frac{\partial v_1}{\partial m_1} - b(v_1 - v_2)\right\} do\, \delta y \\ \qquad + \left\{a_1 \frac{\partial w_1}{\partial m_1} - b(w_1 - w_2)\right\} do\, \delta z. \end{cases}$$

3. Die Beiträge der Kapillarkräfte ergeben sich am leichtesten in ihrer Gesamtheit, nämlich als die Abnahmen der kapillaren Oberflächenenergien

$$(3)\qquad -\sum \alpha_{1,2}\, \delta o_{1,2}$$

und hier wird[1])

$$(3\text{a})\quad \delta o_{1,2} = -\int\limits_{O_{1,2}} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right) \delta n\, do + \int\limits_{s_{1,2}} \delta \mu_{1,2}\, ds + \int\limits_{\sigma} \delta \nu_{1,2}\, d\sigma.$$

Es bedeuten in diesem Integrale:

r, r' die Hauptkrümmungsradien, positiv gerechnet, wenn die Krümmungsmittelpunkte von do aus gesehen in der positiven Richtung δn liegen;

δn die virtuelle Normalverschiebung von do, positiv gerechnet vom Medium mit niederem Index in das Medium mit höherem;

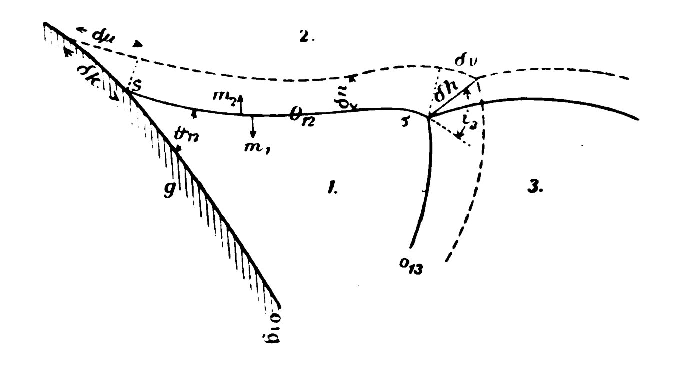
---

1) Vgl. z. B. C. F. Gauss, Allgemeine Grundlagen einer Theorie der Gestalt von Flüssigkeiten im Zustand des Gleichgewichtes. Ostw. Klassiker Nr. 135, Anm. 2. p. 69 von H. Weber.

$s_{1,2}$ die an eine feste Wand grenzende Umrandungskurve der Oberfläche $O_{1,2}$;

$\delta \mu_{1,2}$ die tangentiale, virtuelle Verschiebung eines Grenzflächenpunktes in der Nachbarschaft von $s_{1,2}$ (vgl. Figur), positiv, wenn mit $\delta \mu$ eine Vergrößerung von $O_{1,2}$ verbunden ist;

$\delta \nu_{1,2}$ die analoge Tangentialverschiebung an einer Grenzlinie σ von $O_{1,2}$ gegen andere Grenzflächen.



Wir wollen das Flüssigkeitssystem spezialisieren, indem wir drei Flüssigkeiten (Figur) in einem festen Gefäß annehmen. Die eine dieser Flüssigkeiten darf als Luft oder Dampf angenommen werden, wenn der ihr zur Verfügung stehende Raum unveränderliche Größe besitzt, und wir so energische Bewegungen, daß lokale Kompressionen der Gase erfolgen, ausschließen. Die Summierung im D'Alembertschen Prinzip ist über alle bewegten Teile zu erstrecken, also bis an die Gefäßwände und eine, durch unbewegte Materie gezogene Grenzfläche *A B*.

Das Gefäßmaterial werde mit dem Index g versehen; $O_{1,g}$ sei also die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Wand.

Es sei $\vartheta_{1,2}$ der Winkel zwischen der Oberfläche $O_{1,2}$ und der Wand g, gemessen in der Flüssigkeit 1, also $\vartheta_{1,2} = \pi - \vartheta_{2,1}$;

es sei $\delta k_{1,2}$ eine virtuelle Verschiebung eines Elementes von $s_{1,2}$ normal zu $s_{1,2}$ gemessen, positiv, wenn die Verschiebung vom Medium 1 in das Medium 2 erfolgt, so daß $\delta k_{2,1} = - \delta k_{1,2}$ ist;

es sei δh eine virtuelle Verschiebung der Grenzlinie σ der drei Flüssigkeiten;

i_1, i_2, i_3 seien die Winkel die δh mit den drei Oberflächen bzw. $O_{2,3}, O_{3,1}, O_{1,2}$ bilden, und zwar sollen die Winkel gemeint sein, die die über σ hinaus gedachten Fortsetzungen dieser Grenzflächen mit δh einschließen (Figur).

Nach diesen Festsetzungen wird

$$
(4)\quad \left\{\begin{aligned}
\delta o_{1,g} &= \int\limits_{s_{1,2}} \delta k_{1,2}\, ds_{1,2} + \int\limits_{s_{1,3}} \delta k_{1,3}\, ds_{1,3};\\
\delta o_{2,g} &= \int\limits_{s_{2,3}} \delta k_{2,3}\, ds_{2,3} + \int\limits_{s_{2,1}} \delta k_{2,1}\, ds_{2,1} \text{ usw.},
\end{aligned}\right.
$$

weiter:

$$
(5)\quad \left\{\begin{aligned}
&\delta \mu_{1,2} = \delta k_{1,2} \cos \vartheta_{1,2}; \quad \delta \mu_{1,3} = \delta k_{1,3} \cos \vartheta_{1,3};\\
&\qquad\qquad \delta \mu_{2,3} = \delta k_{2,3} \cos \vartheta_{2,3};\\
&\delta v_{1,2} = \delta h \cos i_3; \quad \delta v_{2,3} = \delta h \cos i_1; \quad \delta v_{1,3} = \delta h \cos i_2;
\end{aligned}\right.
$$

und hierin gilt:

$$
(6)\qquad \delta k_{1,2} = -\,\delta k_{2,1}; \quad \cos \vartheta_{1,2} = -\cos \vartheta_{2,1}.
$$

Die Gleichungen (1) bis (6) lassen das D'Alembertsche Prinzip in der Form erscheinen:

$$
(7)\quad \left\{\begin{aligned}
&\sum_{1,2,3} \int\limits_{\tau} (X_1\, \delta x_1 + Y_1\, \delta y_1 + Z_1\, \delta z_1)\, d\tau\\
&+ \sum_{1,2,3} \int\limits_{O_{1,g}} \left\{a_1 \left(\frac{\partial u_1}{\partial m_1} - b_{1,g} u_1\right) \delta x_1 + (\,.\,.\,y\,.\,.) + (\,.\,.\,z\,.\,.)\right\} do\\
&+ \sum_{12,23,31} \int\limits_{O_{1,2}} \left\{\left[\left(a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_1} - b_{1,2}(u_1 - u_2)\right) \delta x_1\right.\right.\\
&\qquad \left.\left. + \left(a_2 \frac{\partial u_2}{\partial m_2} - b_{1,2}(u_2 - u)_1\right) \delta x_2\right] + (\,.\,.\,y\,.\,.)(\,.\,.\,z\,.\,.)\right\} do\\
&+ \sum_{12,23,31} \int\limits_{O_{1,2}} \alpha_{1,2} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right) \delta n_{1,2}\, do\\
&- \sum_{12,23,31} \int\limits_{s_{1,2}} (\alpha_{1,2} \cos \vartheta_{1,2} + \alpha_{1,g} - \alpha_{2,g})\, \delta k_{1,2}\, ds\\
&- \int\limits_{\sigma} (\alpha_{1,2} \cos i_3 + \alpha_{2,3} \cos i_1 + \alpha_{1,3} \cos i_2)\, \delta h\, d\sigma = 0.
\end{aligned}\right.
$$

In den Integralen bedeutet $+(..y..)(..z..)$, daß die davorstehenden Ausdrücke für die y- und z-Komponente zu wiederholen sind.

Es sind in dieser Gleichung die Variationen δx, δy, δz, δn, δk, δh nicht voneinander unabhängig. So sind die δx, δy, δz überall im Raume an die Stetigkeitsbedingungen geknüpft

$$\frac{\partial\,\delta x}{\partial x}+\frac{\partial\,\delta y}{\partial y}+\frac{\partial\,\delta z}{\partial z}=0\,. \tag{8a}$$

An einer Grenzfläche ist

$$\delta\bar{x}_1\cos(n\,x)+\delta\bar{y}_1\cos(n\,y)+\delta\bar{z}_1\cos(n\,z)-\delta n_{1,2}=0\,,$$

wenn n die, von 1 nach 2 weisende Normalenrichtung bedeutet. $\delta\bar{x}$ bedeutet den an der Grenzfläche gültigen Wert von δx.

An einer Grenzlinie $s_{1,2}$ wird:

$$\delta\bar{\bar{x}}_1\cos(k\,x)+\delta\bar{\bar{y}}_1\cos(k\,y)+\delta\bar{\bar{z}}_1\cos(k\,z)-\delta k_{1,2}=0\,.$$

An der Grenzlinie σ:

$$\delta\bar{\bar{x}}_1\cos(h\,x)+\delta\bar{\bar{y}}_1\cos(h\,y)+\delta\bar{\bar{z}}_1\cos(h\,z)-\delta h=0$$

und hierin bedeutet $\delta\bar{\bar{x}}$ den Wert von $\delta\bar{x}$ an einer Grenzlinie.

Man macht in (7) die Variationen voneinander unabhängig, indem man diese Bedingungsgleichungen mit, zunächst willkürlichen Ortsfunktionen multipliziert, über ihren Gültigkeitsbereich integriert und zu (7) addiert. Die zu addierenden Integrale werden so:

$$\int\limits_{\tau_1} p\left(\frac{\partial\,\delta x}{\partial x}+\frac{\partial\,\delta y}{\partial y}+\frac{\partial\,\delta z}{\partial z}\right)d\tau=0$$

und das gibt partiell integriert:

$$(\delta m_1=-\delta n_{1,2}=+\delta n_{2,1}=-\delta m_2),$$

$$\sum_{1,2,3}\left\{-\int\limits_{\tau_1}\left(\frac{\partial p_1}{\partial x}\delta x+\frac{\partial p_1}{\partial y}\delta y+\frac{\partial p_1}{\partial z}\delta z\right)d\tau-\int\limits_{O_{1,2}+O_{1,3}(+O_{1,g})}\bar{p}_1\,\delta m\,do\right\}=0. \tag{8}$$

$$\sum_{1,2,3}\left\{\int\limits_{O_{1,g}}\lambda_{1,g}\left(\delta\bar{x}_1\cos(nx)+\delta\bar{y}_1\cos(ny)+\delta\bar{z}_1\cos(nz)\right)do\right\}=0. \tag{9}$$

$$\left\{\begin{aligned}&\sum_{12,23,31}\int\limits_{O_{1,2}}\lambda_{1,2}\left(\delta\bar{x}_1\cos(nx)+\delta\bar{y}_1\cos(ny)+\delta\bar{z}_1\cos(nz)-\delta n_{1,2}\right)do=0.\\&\sum_{12,23,31}\int\limits_{O_{1,2}}\lambda_{2,1}\left(\delta\bar{x}_2\cos(nx)+\delta\bar{y}_2\cos(ny)+\delta\bar{z}_2\cos(nz)-\delta n_{1,2}\right)do=0.\end{aligned}\right. \tag{10}$$

$$
(11)\begin{cases}
\sum\limits_{12,23,31}\int\limits_{s_{1,2}} \varkappa_{1,2}\left(\delta\bar{\bar{x}}_1\cos(kx)+\delta\bar{\bar{y}}_1\cos(ky)+\delta\bar{\bar{z}}_1\cos(kz)-\delta k_{1,2}\right)ds=0,\\
\sum\limits_{12,23,31}\int\limits_{s_{1,2}} \varkappa_{2,1}\left(\delta x_2\cos(kx)+\delta\bar{\bar{y}}_2\cos(ky)+\delta\bar{\bar{z}}_2\cos(kz)-\delta k_{1,2}\right)ds=0,
\end{cases}
$$

$$
(12)\qquad \sum_{1,2,3}\int\limits_{\sigma} \varkappa_1\left(\delta\bar{\bar{x}}_1\cos(hx)+\delta\bar{\bar{y}}_1\cos(hy)+\delta\bar{\bar{z}}_1\cos(hz)-\delta h\right)ds=0\,.
$$

Die Gleichungen (11), (12) sind vorerst irrelevant. Die Addition der Gleichungen (8) bis (12) macht die virtuellen Verrückungen untereinander unabhängig, soweit sie sich nicht auf ein und dasselbe Element und ein und dieselbe Richtung beziehen. Diese Unabhängigkeit fordert dann die Gleichungen:

$$
(13)\begin{cases}
in\ \tau_1:\ X_1 \equiv -\,\varepsilon_1\left(\dfrac{\partial \Pi_1}{\partial x}-\dfrac{d u_1}{d t}\right)+a_1\,\Delta u_1=\dfrac{\partial p_1}{\partial x},\\
\qquad Y_1 \equiv -\,\varepsilon_1\left(\dfrac{\partial \Pi_1}{\partial y}-\dfrac{d v_1}{d t}\right)+a_1\,\Delta v_1=\dfrac{\partial p_1}{\partial y},\\
\qquad Z_1 \equiv -\,\varepsilon_1\left(\dfrac{\partial \Pi_1}{\partial z}-\dfrac{d w_1}{d t}\right)+a_1\,\Delta w_1=\dfrac{\partial p_1}{\partial z}
\end{cases}
$$

und die entsprechenden Gleichungen in den übrigen Flüssigkeiten, d. h. also die allgemeinen Bewegungsgleichungen einer reibenden inkompressibeln Flüssigkeit. Weiter folgt:

$$
(14)\begin{cases}
an\ O_{1,2}:\ a_1\dfrac{\partial u_1}{\partial m_1}-b_{1,2}(u_1-u_2)=-\,\lambda_{1,2}\cos(nx),\\
\qquad a_2\dfrac{\partial u_2}{\partial m_2}-b_{1,2}(u_2-u_1)=-\,\lambda_{2,1}\cos(nx),\\
\qquad a_1\dfrac{\partial v_1}{\partial m_1}-b_{1,2}(v_1-v_2)=-\,\lambda_{1,2}\cos(ny),\\
\qquad a_2\dfrac{\partial v_2}{\partial m_2}-b_{1,2}(v_2-v_1)=-\,\lambda_{2,1}\cos(ny),\\
\qquad a_1\dfrac{\partial w_1}{\partial m_1}-b_{1,2}(w_1-w_2)=-\,\lambda_{1,2}\cos(nz),\\
\qquad a_2\dfrac{\partial w_2}{\partial m_2}-b_{1,2}(w_2-w_1)=-\,\lambda_{2,1}\cos(nz);\\
an\ O_{1,g}:\ a_1\dfrac{\partial u_1}{\partial m_1}-b_{1,g}u_1=-\,\lambda_{1,g}\cos(nx),\\
\qquad a_1\dfrac{\partial v_1}{\partial m_1}-b_{1,g}v_1=-\,\lambda_{1,g}\cos(ny),\\
\qquad a_1\dfrac{\partial w_1}{\partial m_1}-b_{1,g}w_1=-\,\lambda_{1,g}\cos(nz).
\end{cases}
$$

Läßt man hierin für den Moment an einem Orte die Z-Richtung mit der normalen Richtung $n = n_{1,2}$ vom Medium 1 ins Medium 2 zusammenfallen, und bezeichnet man die n-Komponente der Geschwindigkeit mit s, eine dazu senkrechte, also tangentiale Komponente mit t, so folgen hieraus Verallgemeinerungen der O. E. Meyerschen Grenzbedingungen der Reibung[1]) für nicht konstant bleibende Grenzflächen

$$(15) \quad a_1 \frac{\partial t_1}{\partial m_1} - b_{1,2}(t_1 - t_2) = 0\,; \qquad a_2 \frac{\partial t_2}{\partial m_2} - b_{1,2}(t_2 - t_1) = 0$$

und

$$(16) \qquad a_1 \frac{\partial s_1}{\partial m_1} + a_2 \frac{\partial s_2}{\partial m_2} = -(\lambda_{1,2} + \lambda_{2,1}).$$

Es ist hierin der Definition nach

$$-m_1 = m_2 = n = n_{1,2}.$$

Zur Gleichung (16) gelangt man auch durch Multiplikation der Gleichungen (14) mit den Kosinus, die ihre rechten Seiten bereits enthalten, und Addition; zur Gleichung (15) durch Multiplikation der Gleichungen (14) mit bzw. $\cos t x$, $\cos t y$, $\cos t z$ und Addition, wenn t eine zu n normale Richtung bedeutet.

An den Wandflächen folgen aus (7) die O. E. Meyerschen Gleichungen selber, die sich aus (15) durch Spezialisierung ergeben. Weiter folgt aus den Oberflächenintegralen von (7) als Gleichung der Grenzfläche eine Verallgemeinerung des ersten Laplaceschen Satzes:

$$\alpha_{1,2}\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right) = (\bar{p}_2 - \bar{p}_1) + (\lambda_{1,2} + \lambda_{2,1}),$$

oder

$$(17) \quad \alpha_{1,2}\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right) = (\bar{p}_2 - \bar{p}_1) - \left(a_1 \frac{\partial s_1}{\partial m_1} + a_2 \frac{\partial s_2}{\partial m_2}\right),$$

wo $\bar{p}_2$, $\bar{p}_1$ entsprechend den Gleichungen (13) zu bestimmen sind. Im Falle des Gleichgewichtes geht z. B. (17) über in die bekannte Oberflächengleichung:

$$\alpha_{1,2}\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right) = \varepsilon_1 \bar{\bar{\Pi}}_1 - \varepsilon_2 \bar{\bar{\Pi}}_2 + \text{Const.},$$

1) O. E. Meyer, „Über die Reibung der Flüssigkeiten". Crelles Journ. f. Math. 59. p. 229. 1861.

und wenn nur die Schwere wirkt

$$\alpha_{1,2}\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}\right)=(\varepsilon_1-\varepsilon_2)g\,\bar{z}+\text{Const.}$$

Für die Funktionen $\varkappa_{1,2}$, $\varkappa_1$ folgt, wenn man von unendlich großen Kräften oder Geschwindigkeiten (vgl. später unter II) absieht, daß sie verschwinden müssen, und dann weiter aus den Linienintegralen in (7):

$$\alpha_{1,2}\cos\vartheta_{1,2}+\alpha_{1,g}-\alpha_{2,g}=0. \tag{18}$$

$$\alpha_{1,2}\cos i_3+\alpha_{2,3}\cos i_1+\alpha_{3,1}\cos i_2=0. \tag{19}$$

Die Gleichung (18) ist die der Konstanz des Randwinkels (zweiter Laplacescher Satz); Gleichung (19) enthält den „Neumannschen Satz". Sie sagt aus, daß die Kapillarkonstanten in den Richtungen, in denen die Kapillarkräfte wirken, als Längen aufgetragen, und auf eine beliebige Richtung projiziert, die Projektionssumme 0 ergeben, d. h. daß die Kapillarkräfte sich zum Polygon schließen.

Es folgt aus der Gültigkeit dieser zwei Sätze im Falle reibender Bewegung, daß auch im Falle bewegter Flüssigkeiten die Kapillarkräfte an einer Grenzlinie in sich immer im Gleichgewicht stehen.

II. Die Größenordnung der zur Randwinkeländerung erforderlichen Kräfte.

Es ist evident, daß trotz des vorstehenden Resultates die Randwinkel von Flüssigkeitsoberflächen von den durch (18), (19) gegebenen Gesetzen abweichen können. Taucht man einen Körper in eine Flüssigkeit, so wird z. B. im Moment der Berührung der Randwinkel gestört sein. Daß unser Resultat damit nicht übereinstimmt, ist die Folge von Vernachlässigungen in der Theorie, die nur erlaubt sind, solange wir unendliche Kräfte oder Geschwindigkeiten ausschließen.

Wir haben angenommen, daß die Variationen δx, δy, δz im Raumintegral der Gleichung (7) nur der Bedingungsgleichung (8a) unterworfen sind; das ist auch richtig bis auf einen unendlich kleinen Anteil, nämlich bis auf die Variationen der Elemente, die den Grenzflächen unendlich benachbart sind. Diese bilden zu dem Raumintegral nur einen unendlich kleinen

Beitrag, der streng genommen aus dem Raumintegral abgesondert werden müßte und sich als ein Oberflächenintegral darstellen würde. Dieses Oberflächenintegral aber wäre verschwindend klein gegen die übrigen Oberflächenintegrale, so lang in seinem Integrand nicht unendlich groß werdende Faktoren auftreten.

Aus demselben Grund müßte man aus den Oberflächenintegralen von (7) Glieder herausnehmen — (die sich dann als Kurvenintegrale gestalten würden) —, weil diese Glieder den Grenzbedingungen (10), (11), (12) unterworfen wären. Ja, man müßte streng genommen vom Raumintegral in (7) auch noch Linienintegrale abspalten, deren Beiträge aber unendlich klein höherer Ordnung würden, und von denen wir füglich definitiv absehen dürfen, auch wenn wir jetzt unendlich große Kräfte oder Geschwindigkeiten nicht mehr ausschließen.

Fassen wir so die sämtlichen Oberflächenintegrale über $O_{1,2}$ inklusive der aus den Raumintegralen abgespaltenen aus Gleichung (7) und den Gleichungen (8) bis (12) zusammen, so folgt:

$$
(20)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\int\limits_{O_{1,2}} (X_1\,\delta x_1 + Y_1\,\delta y_1 + Z_1\,\delta z_1 + X_2\,\delta x_2 + Y_2\,\delta y_2 + Z_2\,\delta z_2)\,\delta n\,do \\
&\quad + \int\limits_{O_{1,2}} \Big\{\Big(a_1\frac{\partial u_1}{\partial m_1} - b_{1,2}(u_1 - u_2)\Big)\,\delta x_1 \\
&\qquad\qquad + \Big(a_2\frac{\partial u_2}{\partial m_2} - b_{1,2}(u_2 - u_1)\Big)\,\delta x_2 + (\,.\,.\,y\,.\,.\,) + (\,.\,.\,z\,.\,.\,)\Big\}\,do \\
&\quad + \int\limits_{O_{1,2}} \alpha_{1,2}\Big(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\Big)\,\delta n\,do + \int\limits_{O_{1,2}} (\bar p_1 - \bar p_2)\,\delta n\,do \\
&\quad + \int\limits_{O_{1,2}} \lambda_{1,2}(\delta x_1 \cos n x + \delta y_1 \cos n y + \delta z_1 \cos n z - \delta n_{1,2})\,do \\
&\quad + \int\limits_{O_{1,2}} \lambda_{2,1}(\delta x_2 \cos n x + \delta y_2 \cos n y + \delta z_2 \cos n z - \delta n_{1,2}) \\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad do = 0,
\end{aligned}\right.
$$

und daraus, wenn man zunächst die mit δn multiplizierten Glieder zusammen nimmt:

$$
(21)\quad \left\{
\begin{aligned}
\alpha\Big(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\Big) &= (\bar p_2 - \bar p_1) + (\lambda_{1,2} - \lambda_{2,1}) \\
&\quad - (X_1\,\delta x_1 + X_2\,\delta x_2 + (\,.\,.\,y\,.\,.\,) + (\,.\,.\,z\,.\,.\,)).
\end{aligned}\right.
$$

Die übrigen Glieder liefern dann:

$$(22)\quad \begin{cases} a_1 \dfrac{\partial u_1}{\partial m_1} - b_{1,2}(u_1 - u_2) = -\lambda_{1,2} \cos n x, \\ a_2 \dfrac{\partial u_2}{\partial m_2} - b_{1,2}(u_2 - u_1) = -\lambda_{2,1} \cos n x \text{ usw.} \end{cases}$$

wie die Gleichungen (14).

Zu demselben Resultat muß man auch kommen, wenn man in (20) zuerst alle Glieder zusammenfaßt, die δx_1, $\delta y_1 \ldots$ enthalten. Die Glieder, die ein Produkt $\delta x . dn$ enthalten, treten dann zu (22) anstatt zu (21) und es folgt nur eine andere Form der Funktionen $\lambda_{1,2}$, $\lambda_{2,1}$. Das Endresultat ist, wie man auch vorgeht:

$$(23)\quad \begin{cases} \alpha\left(\dfrac{1}{r} + \dfrac{1}{r'}\right) = (\bar{p}_2 - \bar{p}_1) - \left(a_1 \dfrac{\partial s_1}{\partial m_1} + a_2 \dfrac{\partial s_2}{\partial m_2}\right) \\ \qquad - \left(X_1\, \delta x_1 + X_2\, \delta x_2 + (..y..) + (..z..)\right) \end{cases}$$

als Differentialgleichung der Oberfläche.

Es sind hierin noch die $\delta x_1 \ldots$ willkürlich. Rein mathematisch sagt also diese Gleichung nichts anderes aus als die Gleichung (17).

Physikalisch könnte δn als die Schichtdicke aufgefaßt werden, innerhalb deren sich Punkte befinden, die als Punkte der „Grenze" zwischen τ_1 und τ_2 aufgefaßt werden können, die Dicke der „Übergangsschicht" oder auch den „Durchmesser der *Molekularwirkungssphäre.*"

Wählt man δn als virtuelle Verschiebung, so wird sich der letzte Klammerausdruck in (23) darstellen lassen als

$$(N_1 + N_2)\,\delta n$$

und $N_1 + N_2$ gibt die Kraft an, die erforderlich ist, um ein am Rande der Übergangsschicht gelegenes Element aus der Gestalt der dynamischen Gleichgewichtsfläche normal herauszuführen. Diese Kraft muß unendlich groß sein wie $1/\delta n$, oder das einmal abgelenkte Teilchen wird, entsprechend den Gleichungen (13) mit unendlicher Geschwindigkeit an seinen Ort zurückkehren.

Da die Vorgänge im Innern der Übergangsschicht nicht genügend bekannt sind, so können wir aus (23) nur schließen, daß die Gleichung (17) nur dann richtig ist, wenn wir Kräfte,

Geschwindigkeiten, Beschleunigungen ausschließen, die so groß sind, daß ihre Größenordnung durch $1/\varrho$ gegeben ist, wenn ϱ die „Molekularwirkungsweite“ bedeutet.

Nimmt man in gleicher Weise aus den Oberflächenintegralen über $O_{1,2}$, $O_{1,g}$, $O_{2,g}$ die Glieder heraus, die drei unendlich schmale, an die Randkurve $s_{1,2}$ angrenzende Streifen erfüllen, so lassen diese sich darstellen durch Linienintegrale über $s_{1,2}$. Die Streifenbreiten werden dann

$$\delta k_{1,2}; \quad \delta k_{1,2}; \quad \delta \mu_{1,2} = \delta k_{1,2} \,.\, \cos \vartheta_{1,2}.$$

In der Nachbarschaft von $s_{1,2}$ wird ferner

$$\delta \bar{n} = \delta k_{1,2} \,.\, \sin \vartheta_{1,2},$$

und die Integrale über $s_{1,2}$ aus (7) und (8) bis (12) herausgenommen, geben:

$$\int\limits_{s_{1,2}} \left\{ \left(a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_{1,g}} - b_{1,g} u_1 \right) \delta x_1 + \left(a_2 \frac{\partial u_2}{\partial m_{2,g}} - b_{2,g} u_2 \right) d x_2 + (\,.\,.\,y\,.\,.\,) + (\,.\,.\,z\,.\,.\,) \right\} \delta k \,.\, ds$$

$$+ \int\limits_{s_{1,2}} \left\{ \left(a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_{1,2}} - b_{1,2} (u_1 - u_2) \right) \delta x_1 + \left(a_2 \frac{\partial u_2}{\partial m_{2,1}} - b_{1,2} (u_2 - u_1) \right) \delta x_2 + (\,.\,.\,y\,.\,.\,) + (\,.\,.\,z\,.\,.\,) \right\} \delta k \cos \vartheta_{1,2} \,.\, ds$$

$$+ \int\limits_{s_{1,2}} a_{1,2} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) \delta k^2 \sin \vartheta_{1,2} \cos \vartheta_{1,2} \, ds$$

$$- \int\limits_{s_{1,2}} (\alpha_{1,2} \cos \vartheta_{1,2} + \alpha_{1,g} - \alpha_{2,g}) \, \delta k \, ds$$

$$+ \int\limits_{s_{1,2}} \varkappa_{1,2} \left(\delta x_1 \cos (x k) + \delta y_1 \cos (y k) + \delta z_1 \cos (z k) - \delta k \right) ds$$

$$+ \int\limits_{1,2} \varkappa_{1,2} \left(\delta x_2 \cos (x k) + \delta y_2 \cos (y k) + \delta z_2 \cos (z k) - \delta k \right) ds = 0 \,.$$

Bei den Gliedern, die mehrere virtuelle Verschiebungen als Produkt enthalten, ist es wieder gleichgültig, zu welcher der beiden Variationen wir sie rechnen. Zweckmäßig faßt man die mit $\delta x \ldots$ multiplizierten zunächst zusammen, dann die übrigen. Es folgt dann:

$$
(24)\left\{\begin{aligned}
&\left\{\left(a_1\frac{\partial u_1}{\partial m_{1,2}}-b_{1,2}(u_1-u_2)\right)\cos\vartheta_{1,2}+\left(a_1\frac{\partial u_1}{\partial m_{1,g}}-b_{1,g}u_1\right)\right\}\delta k\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad=-\varkappa_{1,2}\cos(x\,k)\\
&\left\{\left(a_2\frac{\partial u_2}{\partial m_{2,1}}-b_{1,2}(u_2-u_1)\right)\cos\vartheta_{1,2}+\left(a_2\frac{\partial u_2}{\partial m_{2,g}}-b_{2,g}u_2\right)\right\}\delta k\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad=-\varkappa_{2,1}\cos(x\,k)\\
&\qquad\ldots\ldots(\,.\,.\,y\,.\,.\,)\ldots\ldots\\
&\qquad\ldots\ldots(\,.\,.\,z\,.\,.\,)\ldots\ldots
\end{aligned}\right.
$$

und

$$
(25)\left\{\begin{aligned}
&\alpha_{1,2}\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}\right)\delta k\sin\vartheta_{1,2}\cos\vartheta_{1,2}\\
&\qquad-(\alpha_{1,2}\cos\vartheta_{1,2}+\alpha_{1,g}-\alpha_{2,g})=(\varkappa_{1,2}+\varkappa_{2,1}).
\end{aligned}\right.
$$

Die Gleichungen (24) sagen aus: Die in den geschweiften Klammern stehenden Glieder sind die x-, y-, z-Komponenten von zwei Vektoren, die die Richtungen von k und die Beträge $-\varkappa_{1,2}/\delta k$; $-\varkappa_{2,1}/\delta k$ haben. Bezeichnet man die resultierenden Geschwindigkeiten in den Flüssigkeiten mit $\bar{V}_1$ und $\bar{V}_2$, mit $\bar{\bar{V}}_{1,k}$, $\bar{\bar{V}}_{2,k}$ ihre Komponenten nach k in der Nachbarschaft von $s_{1,2}$, so wird

$$
(26)\left\{\begin{aligned}
\varkappa_{1,2}+\varkappa_{2,1}=-&\left\{a_1\left(\frac{\partial\bar{\bar{V}}_{1,k}}{\partial m_{1,2}}\cos\vartheta_{1,2}+\frac{\partial\bar{\bar{V}}_{2,k}}{\partial m_{1,g}}\right)\right.\\
&+a_2\left(\frac{\partial\bar{\bar{V}}_{2,k}}{\partial m_{2,2}}\cos\vartheta_{1,2}+\frac{\partial\bar{\bar{V}}_{2,k}}{\partial m_{2,g}}\right)\\
&\left.-(b_{1,g}\bar{\bar{V}}_{1,k}+b_{2,g}\bar{\bar{V}}_{2,k})\right\}\delta k.
\end{aligned}\right.
$$

Diese Gleichungen (25) und (26) ergeben also das Gesetz:

$$
(27)\qquad \alpha_{1,2}\cos\vartheta_{1,2}-\alpha_{1,g}-\alpha_{2,g}=U.\delta k.
$$

Hierin ist U von der äußeren Reibung in $O_{1,2}$ unabhängig, nicht aber von der Reibung an den Wandflächen. Außer den Reibungen enthält U durch Vermittelung der Gleichungen (17) und (13) den kapillaren Grenzflächendruck und damit die äußeren Kräfte, die Geschwindigkeiten und Beschleunigungen.

Das heißt: Eine Störung des kapillaren Randwinkels ist nur durch unendlich große, äußere Kräfte möglich, oder sie hat unendlich große Beschleunigungen oder Geschwindigkeiten zur Folge. Die Unendlichkeit ist von der Ordnung $1/\delta k$.

Wir können U als ein Maß für die Stabilität des Randwinkels auffassen. Dann folgt also, der Randwinkel ist um so

stabiler, je kleiner δk ist. Mathematisch ist nun aber δk willkürlich, und der mathematische Randwinkel wäre zu definieren durch

$$\cos \vartheta_{1,2} = \lim_{\delta k_{1,2}=0} \frac{\delta \mu_{1,2}}{\delta k_{1,2}},$$

und (27) enthielte wieder nichts anderes als den zweiten Laplaceschen Satz.

Physikalisch aber gelten die kapillaren Gesetze nur außerhalb der molekularen Wirkungsweite ϱ von den Randlinien, und es ist

$$\cos \vartheta_{1,2} = \lim_{\delta k_{1,2}=\varrho} \frac{\delta \mu_{1,2}}{\delta k_{1,2}}.$$

Das heißt: Die Stabilität des Randwinkels ist von der Größe $1/\varrho$, umgekehrt proportional der molekularen Wirkungsweite. Eine Störung des Randwinkels ist mit Kräften, Beschleunigungen, Geschwindigkeiten verbunden, die von der Größenordnung $1:\varrho$ sind.

Sieht man von den Reibungskräften ab, so tritt nach Gleichung (25) zunächst eine Oberflächenkrümmung von der Größenordnung $1:\varrho$ auf, die sich dann nach den dynamischen Gesetzen (13) und (17) ausgleichen muß, also unendlich große Geschwindigkeiten zur Folge haben wird, wenn nicht unendlich große Reibungskoeffizienten existieren.

In analoger Weise führen die Linienintegrale über σ in (7) bis (12) zu den Gleichungen:

$$(28)\quad \left\{\begin{aligned}
&\Big\{\Big(a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_{1,2}} - b_{1,2}(u_1 - u_2)\Big)\cos i_3 \\
&\quad + \Big(a_1 \frac{\partial u_1}{\partial m_{1,3}} - b_{1,3}(u_1 - u_3)\Big)\cos i_2\Big\}\,\delta h = -\,\varkappa_1 \cos(x\,h) \\
&\Big\{\Big(a_2 \frac{\partial u_2}{\partial m_{1,2}} - b_{1,2}(u_2 - u_1)\Big)\cos i_3 \\
&\quad + \Big(a_2 \frac{\partial u_2}{\partial m_{2,3}} - b_{2,3}(u_2 - u_3)\Big)\cos i_1\Big\}\,\delta h = -\,\varkappa_2 \cos(x\,h) \\
&\Big\{\Big(a_3 \frac{\partial u_3}{\partial m_{3,1}} - b_{1,3}(u_3 - u_1)\Big)\cos i_2 \\
&\quad + \Big(a_3 \frac{\partial u_3}{\partial m_{3,2}} - b_{2,3}(u_3 - u_2)\Big)\cos i_1\Big\}\,\delta h = -\,\varkappa_3 \cos(x\,h) \\
&\qquad \ldots\ldots (\,.\,.\,y\,.\,.\,)\ldots\ldots \\
&\qquad \ldots\ldots (\,.\,.\,z\,.\,.\,)\ldots\ldots
\end{aligned}\right.$$

$$(29)\begin{cases} \left\{\alpha_{1,2}\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}\right)\sin i_3\cos i_3+\alpha_{2,3}\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}\right)\sin i_1\cos i_1\right.\\ \qquad\left.+\alpha_{3,1}\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}\right)\sin i_2\cos i_2\right\}\delta h\\ -(\alpha_{1,2}\cos i_3+\alpha_{2,3}\cos i_1+\alpha_{3,1}\cos i_2)=(\varkappa_1+\varkappa_2+\varkappa_3). \end{cases}$$

Durch Multiplikation der dreimal drei Gleichungen mit bzw. $\cos(x\,h)$, $\cos(y\,h)$, $\cos(z\,h)$ und Addition folgt, wenn $\bar{\bar{V}}_h$ die Komponente der Geschwindigkeit in der Richtung h an der Linie σ bedeutet:

$$(30)\begin{cases} \varkappa_1+\varkappa_2+\varkappa_3=-\left\{a_1\left(\frac{\partial V_{1,h}}{\partial m_{1,2}}\cos i_3+\frac{\partial V_{1,h}}{\partial m_{1,3}}\cos i_2\right)\right.\\ \qquad+a_2\left(\frac{\partial V_{2,h}}{\partial m_{2,1}}\cos i_3+\frac{\partial V_{2,h}}{\partial m_{2,3}}\cos i_1\right)\\ \qquad\left.+a_3\left(\frac{\partial V_{3,h}}{\partial m_{3,1}}\cos i_2+\frac{\partial V_{3,h}}{\partial m_{3,2}}\cos i_1\right)\right\}\delta h. \end{cases}$$

Hier ist also das Gesetz der Grenzwinkel von der äußeren Reibung überhaupt unabhängig. Die Ursache dazu liegt darin, daß die drei Flüssigkeiten an der Grenzlinie σ mit unstetig gekrümmten Oberflächen versehen sind, so daß sie hier nur parallel mit σ aufeinander hingleiten können.

Im übrigen sind für die Grenzwinkel die Abweichungen vom Neumannschen Gesetz an die analogen Bedingungen geknüpft, wie die der Randwinkel vom zweiten Laplaceschen Satze: Ihre Stabilität ist von der Größenordnung 1 dividiert durch die Molekularwirkungsweite.

Voraussetzung ist überall, daß die Grenzflächen- und Grenzlinienelemente stets von denselben Teilchen gebildet werden.

Zusammenfassung der Resultate.

Sieht man von unendlich großen Kräften, Beschleunigungen und Geschwindigkeiten ab, so lautet für bewegte reibende Flüssigkeiten

1. die Gleichung einer Grenzfläche

$$\alpha_{1,2}\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}\right)=(\bar{p}-\bar{p}_1)-\left(a_1\frac{\partial s_1}{\partial m_1}+a_2\frac{\partial s_2}{\partial m_2}\right),$$

2. die Bedingung der Rand- und Grenzwinkel ebenso wie im Falle des Gleichgewichtes, nämlich

$$\alpha_{1,2} \cos \vartheta_{1,2} + \alpha_{1,g} - \alpha_{2,g} = 0,$$

$$\alpha_{2,3} \cos i_1 + \alpha_{3,1} \cos i_2 + \alpha_{1,2} \cos i_3 = 0.$$

Unter „unendlich groß" ist physikalisch zu verstehen: von der Ordnung $1/\varrho$, wenn ϱ die molekulare Wirkungsweite bedeutet.

Für einige wesentliche Vereinfachungen in der mathematischen Darstellung habe ich meinem Vater, H. Weber in Straßburg, zu danken.

Rostock, den 17. Juni 1908.

(Eingegangen 19. Juni 1908.)

3. *Über die photographische Wirkung von Metallen und Wasserstoffsuperoxyd (sogenannte Metallstrahlung);* *von Sem Saeland.*

Über die photographische Wirkung von mehreren Metallen und oxydierbaren organischen Substanzen liegen nach J. W. Russels[1]) umfassenden Untersuchungen schon viele Beobachtungen vor. Russel hat die betreffende Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyddämpfe zurückgeführt. Streintz und Strohschneider[2]) schreiben dagegen die Wirkung einer eigenartigen Strahlung zu — den „Metallstrahlen" —, und Melander[3]) ultravioletter Strahlung. Auch die photographische Aktivität von mit Ozon behandelten Körpern, über welche eine Reihe Beobachtungen von Villard[4]) und anderen vorliegt, wird von Dony-Hénault[5]) dem Wasserstoffsuperoxyd zugeschrieben.

Über die Wirkung von der letztgenannten Substanz selbst — mag es sich um Lösungen oder die durch Oxydationsprozesse gebildeten Wasserstoffsuperoxyddämpfe handeln — sind auch die Anschauungen verschieden. Russel sieht in ihrer photographischen Wirkung nur eine gewöhnliche chemische Reaktion, während von mehreren späteren Forschern — insbesondere Graetz[6]) — die Wirkung als eine eigentümliche Strahlung oder Radioaktivität aufgefaßt wird.

Die Frage, ob durch jene photographische Wirkung eine besondere spontane Strahlung der Metalle und anderer Körper

1) J. W. Russel, Proc. Roy. Soc. **61.** p. 424. 1897; **63.** p. 102. 1898; **64.** p. 409. 1899.

2) F. Streintz u. O. Strohschneider, Ann. d. Phys. **18.** p. 198. 1905.

3) G. Melander, Ann. d. Phys. **17.** p. 705. 1905.

4) P. Villard, Revue générale des sciences **13.** p. 215. 1902.

5) O. Dony-Hénault, Bulletin de l'association belge des chim. p. 79. Februar 1903.

6) L. Graetz, Ann. d. Phys. **9.** p. 1100. 1902; Physik. Zeitschr. **4.** p. 271. 1902; **5.** p. 688. 1903.

nachgewiesen sei oder nicht, eventuell welche Eigenschaften solche oft behauptete Strahlung habe, schien von beträchtlichem Interesse. Ich habe es daher unternommen, diese Frage zu untersuchen, und bringe in der vorliegenden Arbeit diejenigen Ergänzungen zu den schon bekannten Tatsachen, welche eine definitive Entscheidung ermöglichen.

Durch neue Anordnungen bei den Untersuchungen von Metallen und Wasserstoffsuperoxydlösungen glaube ich den unzweifelhaften Beweis dafür erbracht zu haben, daß es sich bei all den erwähnten photographischen Versuchen, wie Russel bereits angenommen hat, nur um gewöhnliche chemische Prozesse handeln kann.

Es dürfte durch dies Resultat auch für manche ähnliche Fälle Vorsicht geboten sein, wo man von photographischer Wirkung unmittelbar auf Strahlung glaubte schließen zu müssen.[1]

A. Wirkung der Metalle in Luft.

Wenn ein frisch abgeschmirgeltes Stück Mg, Al oder Zn unmittelbar auf die lichtempfindliche Schicht einer gewöhnlichen Trockenplatte oder in die Nähe derselben gebracht wird, ruft es bekanntlich schon nach einer oder mehreren Stunden auf die Platte eine Wirkung hervor, die wie ein Lichteindruck entwickelt und fixiert werden kann. Bei unmittelbarer Berührung zeichnen sich dabei die Konturen der angewandten Metallstücke ziemlich genau ab, und die Schmirgelstreifen werden auch deutlich abgebildet. In kleiner Entfernung dagegen werden die Konturen diffus, und die photographische Wirkung selbst nimmt außerordentlich rasch ab. Schon in 1 cm Entfernung ist die Wirkung kaum merkbar, und selbst in viel kleineren Abständen besteht sie nur in ganz schwachen, diffusen Schwärzungen.

Auffallend ist — was schon Russel[2]) und später Streintz und Strohschneider[3]) gefunden haben —, daß die Intensität

1) Vgl. z. B. Versuche über Strahlung von Organismen: R. Werner, Münchener med. Wochenschrift Nr. 1. 1906; R. Werner und A. von Lichtenberg, Beiträge zur klinischen Chirurgie **52.** p. 162. 1906.

2) J. W. Russel, Proc. Roy. Soc. **61.** p. 427. 1897.

3) F. Streintz u. O. Strohschneider, Ann. d. Phys. **18.** p. 198. 1905.

der Wirkung eines Metalles gleich nach dem Abschmirgeln der Stellung des betreffenden Metalles in der Voltaschen Spannungsreihe entspricht. Dieser Regel kann indessen eine andere hinzugefügt werden; es zeigt sich, daß, je kräftiger das Metall gleich nach dem Abschmirgeln wirkt, um so schneller verschwindet auch die Wirkungsfähigkeit. Dies Verhältnis tritt schon bei Vergleichung von Mg mit Zn klar hervor. Bei Mg ist die Wirkung innerhalb der ersten 2 Stunden nach dem Abschmirgeln beinahe ebenso groß wie die gesamte Wirkung nachher. Bei 48 stündiger Exponierung habe ich beispielsweise nur gerade wahrnehmbare Schwärzung der Platte mit einem Stück Mg bekommen, das vor dem Versuch schon 24 Stunden abgeschmirgelt in der Luft gelegen hatte, und bei fortgesetzten Versuchen mit demselben Stück ohne neues Abschmirgeln habe ich keine Wirkung mehr gesehen. Nicht so rasch geht diese Abnahme für Al vor sich, und noch langsamer geht es mit Zn.

In den ersten 24 Stunden nach dem Abschmirgeln ist die Wirkung von Zn erheblich schwächer als die des Magnesiums, bei 24 stündiger Berührungsdauer gibt aber das erstgenannte Metall sehr deutliche Schwärzung der Platte, selbst 5 Tage nach dem Abschmirgeln. Noch länger hält sich die Wirkungsfähigkeit bei Metallen, wie Eisen, Nickel usw., bei welchen überhaupt nie eine Exposition von 24 Stunden genügt, um die Platte sichtbar zu beeinflussen; bei sehr langer Berührung — Monate — bekommt man daher auch bei ihnen deutliche Schwärzung.

Diese Abnahme der Wirkungsfähigkeit mit der Zeit nach dem Abschmirgeln findet nicht statt, wenn das Metall im Vakuum aufbewahrt wird. Ich habe von einem Stück Mg gleich nach dem Abschmirgeln die Luft weggepumpt und habe es so im Vakuum eine Woche lang liegen lassen. Beim Herausnehmen hat es sich beinahe ebenso wirksam gezeigt wie ein frisch abgeschmirgeltes Stück von demselben Metalle.

Besonders kräftige Wirkungen geben, wie auch teilweise von Russel gezeigt, einige Amalgame, vor allen amalgamiertes Zn. Bei diesem ist die Wirkung ungefähr ebenso stark wie bei abgeschmirgeltem Mg; das Amalgam behält auch seine Wirkungsfähigkeit viel länger als Mg, aber nicht so lange wie reines Zn. Auch amalgamiertes Pb ist bedeutend wirksamer

als das reine Pb, und ein Stück Al, dessen Oberfläche mit Hg eingerieben worden ist, bringt selbst in kurzer Zeit eine sehr kräftige Wirkung überall da hervor, wo die kleinen Hg-Partikelchen haften geblieben sind. Die photographische Platte wird daher bei der Entwickelung in diesem Falle nicht gleichmäßig geschwärzt, sondern nur von unregelmäßigen schwarzen Flecken überstreut.

Die vorhergehende Beleuchtung scheint für Metalle ganz ohne Belang zu sein. Ein Stück Al, das im Dunkeln in schwarzem Papier eingewickelt 6 Monate lang gelegen hatte, wirkte nach Abschmirgelung im Dunkelzimmer genau wie ein vorher beleuchtetes Stück von demselben Metalle.

Russel[1]) und Streintz und Strohschneider[2]) haben auch für kürzere Zeiten dasselbe gefunden.

Die Wirkung geht auch nicht bei starker Erhitzung ohne nachfolgende neue Beleuchtung verloren. Ich habe Mg, Al und Zn im Dunkelzimmer bei rotem Licht ungefähr 1 Stunde bei schwacher Rotglut erhitzt gehalten (das Zn war geschmolzen) und nach der Abkühlung ohne neue Beleuchtung frisch abgeschmirgelt auf die photographische Platte gebracht. Zum Vergleich sind auch auf dieselbe Platte drei andere nicht erhitzte Stücke von denselben Metallen neben die vorigen gelegt worden. Nach 24stündiger Exponierung ist die Wirkung der beiden Stücke für alle drei Metalle genau dieselbe.

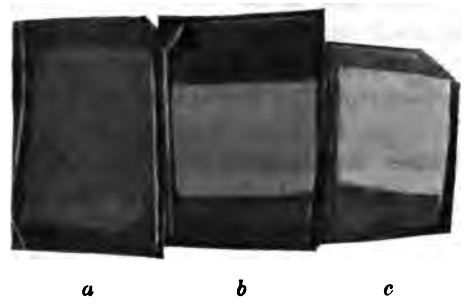
Es zeigt sich ferner, daß die Wirkung auch nicht, innerhalb der Grenzen meiner Versuche, vom elektrischen Felde beeinflußt wird. Ich habe drei in Siegellack nebeneinander isoliert eingebettete Al-Platten 0,5 mm über einem Stück Agfafilm angebracht. Der Film lag auf einer geerdeten Al-Platte, und von den oberen drei Platten war die mittlere ebenfalls geerdet, die zwei äußeren standen in Verbindung mit je einem von den Polen einer 18 zelligen Akkumulatorenbatterie mit geerdetem Mittelpunkt. Nach einer Exposition von 18 Stunden zeigen sämtliche drei Platten genau dieselbe Wirkung.

Ich habe auch einen Versuch bei sehr niedriger Temperatur gemacht. Ein Stück Mg befand sich nebst der photo-

1) J. W. Russel, Proc. Roy. Soc. 61. p. 432. 1897.
2) F. Streintz u. O. Strohschneider, Ann. d. Phys. 18. p. 204. 1905.

graphischen Platte in einer kleinen Messingbüchse, die während der Exponierung in einer mit flüssiger Luft halb gefüllten Dewarflasche hing. Selbst nach 5 stündiger Exposition war keine Wirkung zu sehen.

Schließlich muß noch eine sehr wichtige allgemeine Erscheinung bei dieser photographischen Wirkung erwähnt werden. Ich habe gefunden, daß die Schwärzung der Platte unter sonst gleichen Umständen bedeutend stärker wird, wenn die Entwickelung nicht gleich nach der Exposition folgt. Dasselbe erreicht man auch, wenn die Platte nach der Exponierung eine Zeitlang vor der Entwickelung erwärmt wird. Bei den reproduzierten drei Bildern (Fig. 1), die alle von demselben



a *b* *c*

Fig. 1.

Stück frisch abgeschmirgelten Mg bei gleicher Berührungsdauer herrühren, ist *a* gleich nach der Exposition entwickelt worden, *b* hat zuerst 20 Min. unter einem Becherglas mit 60° heißem Wasser gelegen, und *c* ist im Dunkelraume 20 Stunden aufbewahrt worden.

Dies Verhalten tritt sowohl bei Platten als bei Films hervor und bildet einen ganz wesentlichen Unterschied mit der Wirkung des Lichtes oder der schon bekannten Strahlungsarten auf die photographische Platte.

Es setzt sich hier also die Zersetzung des Bromsilbers nach der Entfernung der scheinbaren Wirkungsquelle fort. Offenbar wird durch die Exposition ein wirksamer Stoff auf der Platte aufgespeichert, und die photochemischen Reaktionen gehen bei gewöhnlicher Temperatur nur verhältnismäßig langsam vor sich, werden aber durch Temperatursteigerung stark

beschleunigt, wie chemische Reaktionen überhaupt. Ich komme im folgenden auf diesen Punkt zurück.

B. Versuche im luftverdünnten Raume und Vakuum.

Die ersten Versuche dieser Art habe ich mittels einer gewöhnlichen Stiefelpumpe ausgeführt. Der Druck im Rezipienten konnte damit in ca. 10 Min. bis 5 mm Hg heruntergebracht werden. Die benutzten Metallstreifen wurden in der Dunkelkammer abgefeilt und möglichst schnell mit dem Film in einer Pappschachtel, mit schwarzem Tuch umwickelt, unter den Rezipienten gebracht. Es zeigte sich, daß bei dieser Verdünnung eine Wirkung noch stattfinden konnte, obgleich bedeutend schwächer als in der Luft, wenn nicht gleichzeitig der Raum während des Versuches mit P_2O_5 getrocknet war. In diesem Fall ist die Wirkung kaum merkbar und rührt natürlich teilweise von der Zeit zwischen Einlegen und Auspumpen her.

Bei ähnlicher Anordnung habe ich auch Versuche in H-Gas gemacht, ohne nach 24 stündiger Exposition Wirkung zu bekommen. Das H-Gas wurde im Kippschen Apparate aus $Zn + H_2SO_4$ entwickelt und zum Reinigen vor dem Gebrauch durch alkalische Pyrogallussäurelösung und durch H_2SO_4 geleitet, sodann noch durch Baumwolle filtriert. Der Rezipient wurde ein paarmal ausgepumpt und wieder mit dem Gas gefüllt.

Genauer habe ich die Versuche im luftverdünnten Raume wiederholt mittels eines dazu speziell konstruierten Schliffrohres, das mit der Hg-Pumpe in 5—10 Min. vollständig evakuiert werden konnte. Die photographische Platte nebst dem zu untersuchenden Metalle wurde hier in eine lichtdichte Messingbüchse gebracht, deren Verschluß durch geeignete Durchbohrung den inneren Raum mit dem äußeren in Verbindung setzte.

Anfangs habe ich als Verschluß gewöhnlichen Kork verwandt und habe daher auch nicht immer übereinstimmende Resultate erhalten, weil der Kork selbst nach sorgfältigem Auspumpen Luft und Wasserdampf abgibt; eine minimale Wirkung tritt infolgedessen oft hervor. Als aber der Kork mit Messingverschluß vertauscht wurde, habe ich im gut

evakuierten Raume selbst nach 3—4 tägiger Exposition nicht die geringste Wirkung wahrnehmen können. Ich habe sowohl Mg als Al und amalgamiertes Zn in dieser Weise untersucht.

Weiter habe ich in demselben Schliffrohre Versuche in gut getrockneter Luft ohne Evakuierung gemacht, wobei ein kleines Glas P_2O_5 in der Büchse neben dem Metall und der Platte sich während der Exponierung befand. Auch bei dieser Anordnung wird die Wirkung außerordentlich stark vermindert, vollständig verschwindet sie indessen doch nicht, und es ist auch nicht denkbar, daß man in dieser Weise allein allen Wasserdampf genügend rasch von der nächsten Umgebung der Platte entfernen kann. Ähnliche Resultate geben auch die entgegengesetzten Versuche — mit Wasserdampf ohne Luft. Diese habe ich in der einfachen — aber nicht ganz einwandfreien — Weise gemacht, daß ich während der Exposition einige Tropfen von ausgekochtem Wasser im Schliffrohr hatte. Durch möglichst rasche Evakuierung konnte der Luftdruck dabei jedenfalls unter 1 mm Hg gebracht werden, der Raum wurde dann von der Pumpe abgeschlossen. In einzelnen Fällen — bei sehr rascher und starker Evakuierung — ist es mir in dieser Weise gelungen, die photographische Wirkung der untersuchten Metalle ganz zu vernichten.

Im allgemeinen bleibt jedoch auch hier eine minimale Wirkung.

Ich habe natürlich nach den Versuchen im Vakuum usw. immer Kontrollproben gemacht, indem ich die benutzten Metalle ohne neue Abschmirgelung auf ihre Wirkungsfähigkeit in der Luft untersuchte. Es hat sich dadurch gezeigt, daß diese nach Versuchen in Vakuum, H-Gas oder gut getrockneter Luft genau oder nahezu dieselbe ist wie für frisch abgeschmirgelte Proben derselben Metalle; dasselbe gilt auch nach den erwähnten Versuchen in Wasserdampf für amalgamiertes Zn, dagegen ist bei Mg in diesem Falle die Wirksamkeit stark vermindert.

Diese Versuche zeigen also, obwohl sie vorläufig keinen definitiven Beweis für das Vorhandensein des Wasserstoffsuperoxyds erbringen, daß die photographische Wirkung nur da stattfindet, wo die Möglichkeit für die Bildung von H_2O_2 vorhanden ist, und daß weiter die photographische Wirkung überall

stark abnimmt, wo diese Möglichkeit verringert wird. Auffallend muß es auch gleich in diesem Stadium der Untersuchungen sein, daß die Wirkung eben bei Amalgamen stark auftritt, von welchen man schon seit Schönbeins[1]) Untersuchungen weiß, daß bei ihnen Wasserstoffsuperoxyd sich bildet.

C. Geradlinige Ausbreitung oder nicht?

Von einer geradlinigen Ausbreitung der fraglichen photographischen Wirkung darf nach Russels[2]) Versuchen mit durchlöcherten Zn-Platten kaum die Rede sein. Jedoch teile ich hier einen Versuch mit, bei dem dasselbe Resultat auf direktem Wege erhalten wurde.

Eine frisch amalgamierte Zn-Platte oder frisch abgeschmirgelte Mg-Platte war im Siegellack dicht neben einer Platte von unwirksamem Stoff — Cu oder Messing — so eingebettet, daß die Oberflächen der beiden Metalle sich in derselben Ebene befanden und in einer möglichst scharfen, geraden Grenzlinie zusammenstießen. Das wirksame Metall ist beinahe vollständig abgeschirmt durch ein in einem Abstand von 1 mm parallel mit dem Metall liegendes Zinnfolieblatt. Die Endkante des letzteren geht parallel mit der genannten Grenzlinie und liegt so nahe an derselben, daß von dem wirksamen Metalle im ganzen nur ein 0,5 mm breiter Streifen längs dieser Linie unbedeckt bleibt.

Die photographische Platte liegt jetzt parallel mit den Metalloberflächen in 2 mm Entfernung von denselben, und die Wirkung des genannten Streifens wird sich unter Voraussetzung einer geradlinigen Ausbreitung nach der Seite des unwirksamen Metalles unbegrenzt ausbreiten können; nach der anderen Seite dagegen verhindert das zwischenliegende Zinnfolieblatt die weitere Ausbreitung.

Nach der ersten Seite sollte folglich die Schwärzung der Platte nur allmählich und langsam abnehmen, nach der anderen dagegen scharf und rasch. In Wirklichkeit besteht aber kein Unterschied in den beiden Richtungen, und die Versuche zeigen deutlich, daß die Wirkung auch zwischen Zinnfolieblatt und

---

1) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 89. p. 65. 1866.

2) J. W. Russel, Proc. Roy. Soc. 63. p. 109. 1898.

photographischer Platte hinausdiffundieren kann. Spätere Versuche über den Durchgang durch Metallfolien zeigen auch, daß die Ausbreitung sich genau wie eine Gasdiffusion verhält.

Für die Ausbreitung der Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd-Lösungen selbst haben sowohl Merckens[1]) als Precht und Otsuki[2]) und Padoa[3]) dasselbe Resultat gefunden.

D. Vernichtung der Wirkung durch einige Metalle.

Ich habe eine auffallende Beobachtung gemacht, als ich die Ausbreitung der Wirkung auch in anderer Weise untersuchen wollte.

Zwischen das Metall und die photographische Platte hatte ich nämlich zwei Diaphragmen aus dünnem Messingblech (0,05 mm) gebracht. Jedes Diaphragma hatte ein Loch von 1 mm Durchmesser, und beide befanden sich genau übereinander. Die Entfernung zwischen dem Metalle und dem oberen Diaphragma, wie zwischen den beiden Diaphragmen und zwischen dem unteren Diaphragma und photographischer Platte war 1 mm.

Das angewandte Stück Mg habe ich bei dem Versuch mehrmals abgeschmirgelt, um die Wirkung zu verstärken, und bei der Entwickelung der Platte habe ich auch immer sehr starke Schwärzung außerhalb der Diaphragmen bekommen; durch die Löcher selbst ist aber keine Wirkung hindurchgegangen.

Mit Diaphragmen aus Zinnfolie dagegen geht die Wirkung auch durch die Löcher, — jedoch ohne ein scharf begrenztes Bild davon zu geben. Auch durch Diaphragmen aus Al geht die Wirkung.

Genau dieselben Resultate habe ich ferner mit diesen Diaphragmen — sie waren zwischen Zn-Platten eingekittet — erhalten, wenn ich anstatt des Metalles — Mg oder amalgamiertes Zn — eine schwache Lösung von Wasserstoffsuperoxyd verwendete.

---

1) W. Merckens, Ann. d. Phys. 16. p. 657. 1905.

2) J. Precht u. C. Otsuki, Ann. d. Phys. 16. p. 895. 1905.

3) M. Padoa, Rendiconti d. Reale Accademia dei Lincei 14. p. 43. 2. Semester 1905.

Über einer kleinen Schale mit Lösung sind die Diaphragmen im letzteren Falle mittels Paraffin festgekittet, und über die Löcher ist die Platte gelegt. Mit ganz frischer 3 proz. Lösung von Wasserstoffsuperoxyd dagegen habe ich in dieser Weise auch durch die Messingdiaphragmen einen schwachen Eindruck auf die Platte bekommen; auffallend ist es aber, daß in diesem Falle der dunkle Fleck kleiner ist als die Löcher selbst, nur die Partikel, die durch die Mitte der Löcher gegangen sind, haben die photographische Platte erreicht.

Diese Versuche zeigen, daß die photographische Wirkung sowohl von Wasserstoffsuperoxyd als von den Metallen in der Nähe des Messings vernichtet wird, während Sn und Al nicht solche Wirkung hervorrufen. Bringt man weiter kleine Stücken von den erwähnten Metallen in Wasserstoffsuperoxydlösung, so sieht man, wie Messing und Al sich gleich mit Gasschicht bedecken unter Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, während Sn keine oder jedenfalls eine sehr schwache derartige Zersetzung hervorbringt.[1])

Ich habe diese Versuche in der Weise wiederholt, daß ich anstatt Diaphragmen Feilspäne von Cu, Sn oder Al verwendete. Über die kleine Schale mit Wasserstoffsuperoxyd war eine 2 mm dicke Zn-Platte gelegt. Die Platte hatte ein Loch von 5 mm Durchmesser, unten mit dünnem Papier überklebt. Durch Papier geht ja die Wirkung leicht hindurch. Wenn ich aber jetzt die Löcher mit den verschiedenen Metallfeilspänen füllte, ging die Wirkung durch Cu ganz verloren, durch Sn hatte ich erst nach 15 stündiger Exponierung deutliche Wirkung, durch Al dagegen eine außerordentlich kräftige Wirkung — viel kräftiger als die, welche man mit Al-Feilspänen allein bekommt.

Ähnliche Versuche hat auch Padoa[2]) gemacht, indem er gezeigt hat, daß die Wirkung von Wasserstoffsuperoxydlösungen vernichtet wird, wenn eine mit Platinschwarz oder MnO_2 überstrichene Filtrierpapierscheibe zwischen Lösung und photographischer Platte sich befindet.

---

1) O. Dammer, Handb. d. anorg. Chemie 1. p. 433. 1892.

2) M. Padoa, Rendiconti d. Reale Accademia dei Lincei 14. p. 44. 2. Semester 1805.

Diese Versuche allein deuten sowohl bei Metallen als bei Wasserstoffsuperoxyd mit außerordentlich großer Wahrscheinlichkeit auf die Dämpfe der letztgenannten Substanz hin als Träger für die photographische Wirkung. Wenn man dies mit den anderen schon erwähnten Resultaten in Verbindung bringt, und wenn man sich ferner erinnert, daß Russel[1]) bei den verschiedenen Fällen, in welchen er photographische Wirkung gesehen hat, auch Wasserstoffsuperoxyd mittels Titansäurereagens oder Wursters Tetrapapier nachgewiesen hat, wird wohl diese Wahrscheinlichkeit zur Sicherheit. Man muß sich daher den Prozeß in der Weise vorstellen, daß H_2O_2-Dämpfe von der nächsten Umgebung des Metalles oder der Lösung zu der photographischen Platte hinüberwandern. Wenn sie auf ihrem Wege zersetzt werden, geht die photographische Wirkung verloren.

Daß die Wirkung nicht durch Al in ähnlicher Weise wie durch Cu oder Messing vernichtet wird, trotzdem daß Al auch das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, steht mit dieser Annahme nicht in Widerspruch, denn das Al wird — im Gegensatz zu Cu und Messing — eben von H_2O_2 oxydiert, und durch diesen Oxydationsprozeß treten immer neue Mengen von H_2O_2 auf.

E. Durchgang durch Metalle.

Graetz[2]) behauptet, mit Wasserstoffsuperoxydlösungen eine Wirkung durch löcherfreie Al-Folien wie die, welche für Kathodenstrahlenversuche benutzt werden, erhalten zu haben; Precht und Otsuki[3]) dagegen ziehen aus ähnlichen Versuchen das entgegengesetzte Resultat. In der nachfolgenden Diskussion nimmt auch Graetz[4]) an, „daß die Dicke, auf die die Wirkung hindurchgeht, noch viel geringer ist als die der Lenard-Folie, und daß durch den Angriff des Wasserstoffsuperoxyds diese Dicke erst allmählich verringert werden muß, ehe ein wirklicher Durchgang folgt". Ich habe zwar nicht mit Wasser-

1) J. W. Russel, Proc. Roy. Soc. 64. p. 411. 1899.
2) L. Graetz, Physik. Zeitschr. 4. p. 271. 1902; Ann. d. Phys. 9. p. 1100. 1902.
3) J. Precht u. C. Otsuki, Ann. d. Phys. 16. p. 892. 1905.
4) L. Graetz, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 7. Jahrg. p. 83. 1905.

stoffsuperoxydlösungen derartige Versuche gemacht, sondern mit Mg, und ich habe nie einen Fall gesehen, in welchem die photographische Wirkung durch löcherfreies Al gegangen ist. Die „löcherfreie“ Al-Folie, mit der ich gearbeitet habe, war 0,0020 mm dick (bestimmt durch Wägung). Diese Folie habe ich 63 Stunden zwischen dem frisch abgeschmirgelten Mg und der photographischen Platte liegen lassen ohne Wirkung zu erhalten, mit Ausnahme von einem minimalen Fleck, der aber auch durch nachherige Exponierung einer Platte mittels Licht durch dieselbe Folie erhalten werden konnte.

Dagegen habe ich bei ähnlicher Anordnung sehr deutliche Wirkung durch zehnfache Lagen (mit Gesamtdicke 0,0046 mm) von gewöhnlicher, nicht löcherfreier Al-Folie erhalten. Das Aussehen der Schwärzung zeigt weiter in diesem Falle, daß die Wirkung nur durch die Löcher gegangen ist; denn nur, wenn die zwischenliegenden Al-Folien sich in einiger Entfernung von der photographischen Platte befunden haben, wird die Schwärzung gleichmäßig. Wenn die Folien dagegen die Platte unmittelbar berühren, bildet die Schwärzung deutlich nur eine Sammlung von nebeneinanderliegenden Kleckschen.

Auch durch mehrfache Lagen von dünnem, nicht löcherfreiem, unechtem Blattgold habe ich Wirkung erhalten, doch scheint nicht die Wirkung so leicht durch diese Folien wie durch Al-Folien zu diffundieren.

Diese mehrfachen Folien waren für Licht ganz undurchdringlich, dagegen haben sie bei Diffusionsversuchen immer H-Gas durchgehen lassen. Dies ist ein fernerer Beweis dafür, daß die Wirkung sich nicht — selbst auf sehr kurzen Strecken — in geraden Linien ausbreitet; bei den für Licht undurchdringlichen mehrfachen Metallfolien muß ja eine gewöhnliche Gasdiffusion stattgefunden haben, indem die Wirkung nicht durch das einfache 0,0020 mm dicke Blatt, sehr leicht aber durch die zehnfachen löcherigen Folien mit Gesamtdicke 0,0046 mm gegangen ist.

In bezug auf den Durchgang durch Metalle ergeben also meine Versuche für Metalle wie die von Precht und Otsuki[1]) für Wasserstoffsuperoxydlösungen nur negative Resultate.

---

1) J. Precht u. C. Otsuki, Ann. d. Phys. 16. p. 891. 1905.

F. Wegsaugen der Wirkung durch einen Luftstrom.

Über den Einfluß eines Luftstromes sind auch schon viele Untersuchungen ausgeführt worden; die einzelnen Resultate stimmen aber schlecht überein.

Bei Wasserstoffsuperoxydlösungen fand Graetz[1]), daß er mit einem Luftstrom von 70 m Anfangsgeschwindigkeit nicht die Wirkung wegblasen konnte.

Auch Melander[2]), der mit Metallen ähnliche Versuche gemacht hat, glaubt gefunden zu haben, daß die Wirkung nicht durch einen Luftstrom beeinflußt wird. Er findet zwar eine Abbiegung in der Richtung des Stromes, erklärt aber diese als eine Folge von Temperaturänderungen. Dagegen hat Russel[3]) beim Saugen durch ein mit Zn-Spänen gefülltes Glasrohr außerhalb desselben Wirkung bekommen.

Wenn man sich erinnert, wie außerordentlich groß die Empfindlichkeit der photographischen Platte für Wasserstoffsuperoxyd[4]) ist, scheinen mir die benutzten Methoden nicht ganz einwandsfrei zu sein.

Ich habe mich daher bemüht, eine neue Versuchsanordnung zu finden, die Wirbelbildung in der Luft sicher ausschließt; und ich habe dadurch Resultate bekommen, die, nach meiner Ansicht, nur in einer Weise gedeutet werden können und diese Frage bestimmt entscheiden.

Ich habe eine ähnliche Einrichtung wie bei den früher beschriebenen Versuchen mit Zinnfoliediaphragmen benutzt. Die zwei Diaphragmen waren mit Paraffin zwischen 1 mm dicken Zn-Platten eingekittet, die mittlere Platte war aber in zwei Teile geteilt, und die zwei Hälften ungefähr 4 mm auseinandergezogen, so daß zwischen den beiden Diaphragmen ein Kanälchen von dieser Breite durch die ganze Fläche ging. Die zwei Löcher der Diaphragmen bildeten also einen zur Längsrichtung des Kanälchens senkrechten Durchgang. Der Durchmesser der Löcher war 1 mm. Dies Kanälchen setzte

1) L. Graetz, Physik. Zeitschr. 4. p. 271. 1903.

2) G. Melander, Ann. d. Phys. 17. p. 705. 1905.

3) J. W. Russel, Proc. Roy. Soc. 63. p. 109. 1898.

4) J. Precht u. C. Otsuki, Zeitschr. f. physik. Chem. 52. Heft 2. 1905.

sich in einem Messingrohr, das mit den Zn-Platten mittels Siegellack luftdicht befestigt war, fort, und das Rohr ging weiter durch einen Kork, durch den die lichtdichte Metallbüchse für die Exponierung verschlossen war. Um der äußeren Luft in die Büchse freien Zutritt zu gestatten, war dieser Kork mit geeigneter Durchbohrung versehen.

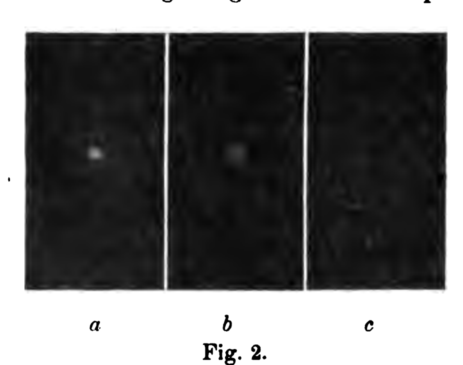
Ich habe folgende Versuche gemacht:

Eine photographische Platte wurde an der unteren Seite der Diaphragmen befestigt, auf die obere Seite ein Stück frisch abgeschmirgeltes Mg gelegt und 2 Stunden exponiert. Nach dieser Zeit wurde das Mg wieder abgeschmirgelt und die Platte damit 2 Stunden weiter exponiert. Wenn nicht hierbei Luft durch das Kanälchen gesaugt war, genügte diese Exponierung, um auf der Platte eine deutliche Wirkung durch die Löcher hervorzubringen.

Wenn aber während der Exponierung ein Luftstrom von ungefähr 5 m/sec Geschwindigkeit durch das Kanälchen gesaugt wurde, trat gar keine Wirkung — auch nicht bei längerer Exponierung mit vervielfachten Abschmirgelungen der angewandten Mg-Platte — auf.

Auch die Versuche mit Wasserstoffsuperoxydlösung geben dasselbe Resultat.

An der unteren Seite der Diaphragmen habe ich ein Schälchen mit der Lösung festgeklebt und die photographische



a *b* *c*

Fig. 2.

Platte auf die obere Seite gelegt. Zuerst habe ich eine alte, schwache Lösung gehabt, welche in 2 Stunden ohne Saugen eine sehr kräftige Wirkung durch die Löcher gab (Fig. 2 *a*).

Eine neue Platte wurde gleich danach eingelegt und in 3 Stunden exponiert unter gleichzeitigem Saugen mit der Wasserstrahlpumpe, so daß ein ziemlich konstanter Luftstrom von ungefähr 5 m/sec Geschwindigkeit durch das Kanälchen ging. Das Resultat zeigt Fig. 2*c* — keine Spur von Wirkung. Es wurde schließlich gleich nachher eine Wiederholung von *a* gemacht; das Resultat 2*b* zeigt, daß die Wirkungsfähigkeit der Lösung noch besteht.

Mit ganz frischer Lösung von H_2O_2 geben die Versuche die gleichen Resultate, nur braucht man hier viel kürzere Zeit — 10—20 Min. — um ohne Saugen Wirkung durch die Diaphragmen zu erhalten. Auch mit frischer Lösung — ich habe z. B. 1 cm^3 Perhydrol + 9 cm^3 Wasser angewandt — genügt eine Geschwindigkeit von 5 m/sec, um die Wirkung ganz zu vernichten; und mit einer Geschwindigkeit von 2,5 m/sec tritt nur eine ganz schwache Wirkung ein.

G. Schlußbemerkungen.

Für die Identität der photographischen Wirkung von Metallen und von Wasserstoffsuperoxydlösungen gibt die Gesamtheit der von mir gemachten Versuche in entscheidenden Punkten Beweise.

Selbstverständlich bestehen auch zwischen den oxydierbaren Metallen und Wasserstoffsuperoxydlösungen Unterschiede. Ein solcher Unterschied ist in der Literatur in der Tat bereits hervorgehoben worden und bedarf daher eine Aufklärung.

Für photographisch wirksame Metalle hat C. T. R. Wilson[1]) gefunden, daß dieselben in frisch abgeschmirgeltem Zustande für Wasserdampf Kondensationskerne bilden. Diese Eigenschaft der Metalle entspreche genau ihrer photographischen Wirkung. Amalgamiertes Zn ist z. B. bei Expansionsversuchen sehr wirksam. Weiter hat Wilson gefunden, daß diese Kondensationskerne bei Metallen keine elektrische Ladung besitzen, und daß die Wirkung nicht in Wasserstoffgas stattfindet.

1) C. T. R. Wilson, Phil. Trans. (A) 152. p. 431. 1899.

Auf der anderen Seite haben R. von Helmholtz und F. Richarz[1]) nachgewiesen, daß Wasserstoffsuperoxyd in ihrem Dampfstrahl keine Veränderung hervorbringt. Ich habe diese Versuche nachgemacht und kann das genannte wie auch das folgende Resultat bestätigen, daß von den photographisch wirksamen Metallen nur K und Na im Dampfstrahl Veränderungen hervorbringen.

Trotz der größeren Empfindlichkeit der Wilsonschen Expansionsversuche sollte man auch mit dem Dampstrahl für Wasserstoffsuperoxyd Wirkung sehen, vorausgesetzt, daß auch bei diesem Parallelität zwischen photographischer Wirkung und Kondensationswirkung besteht. Bei der letztgenannten Substanz ist nämlich die photographische Wirkung außerordentlich viel größer als die bei selbst den wirksamsten Metallen. Offenbar gibt Wasserstoffsuperoxyd keine Kondensationskerne ab.

Mit der Annahme einer Strahlung als Ursache der photographischen Wirkung — eine Annahme, die gleichzeitig die Kondensationswirkung erklären würde — steht dieser Unterschied zwischen Wasserstoffsuperoxyd und photographisch wirksamen Metallen in unlösbarem Widerspruch. Es wäre doch *zu* unwahrscheinlich, daß dieselbe Strahlung in einem Falle Kondensation hervorbringen konnte und in dem anderen nicht. Dagegen folgt auch die Erklärung dieser Erscheinung leicht aus der Annahme, daß die photographische Wirkung auf gewöhnlichen chemischen Reaktionen beruht.

Bei Wasserstoffsuperoxyd liegt das photographische Agens fertig vor, und dies fertige Wasserstoffsuperoxyd gibt — wie schon gesagt — keine Kondensationskerne ab. Bei den Metallen dagegen geht, solange überhaupt die photographische Wirkung zu spüren ist, eine Oxydation vor sich, es *bildet* sich Wasserstoffsuperoxyd, und während dieses Prozesses und durch denselben werden auch Kondensationskerne entwickelt.

In der Tat geschieht dabei dasselbe, wie wenn ultraviolettes Licht auf die Luft wirkt. In beiden Fällen werden schon fertig gebildete Moleküle zersprengt und neue Komplexe

1) R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. 40. p. 192. 1890.

gebildet, welche als Kondensationskerne wirken.[1]) Ich sehe somit in dem behandelten Unterschied zwischen Metallen und Wasserstoffsuperoxydlösungen einen ferneren Beweis für die rein chemische Natur ihrer photographischen Wirkung.

Meine erwähnten Saugversuche zeigen, daß die Träger der photographischen Wirkung Gaspartikel sind, deren Diffusionsgeschwindigkeit in der Luft nicht besonders groß ist. Die Annahme einer Strahlung als Ursache wird nur mit der Beschränkung möglich sein, daß erstens diese Strahlung höchstens 1 mm Luft durchdringen kann, und daß sie zweitens in bezug auf Entstehen und Existenzfähigkeit genau dieselben Eigenschaften wie Wasserstoffsuperoxyddampf besitzt. Schon diese Annahmen führen zu großen Schwierigkeiten, und es existiert auch keine bekannte Strahlung, für welche Luft ein so großes Absorptionsvermögen besitzt, die sich durch Gelatine, Zelluloid usw. fortpflanzen könnte. Ebenso groß werden die Schwierigkeiten durch die Annahme einer unbekannten Emanation als Ursache der photographischen Wirkung. Schon die Tatsache, daß ihre Diffusionsgeschwindigkeit verhältnismäßig klein sein muß, spricht gegen diese Annahme, wobei die Forderungen, daß die vermutete Emanation in allen untersuchten Punkten genau dieselben chemischen Eigenschaften haben muß wie Wasserstoffsuperoxyddampf, bis auf weiteres eben als der Beweis für ihre Identität mit Wasserstoffsuperoxyd angesehen werden müssen.

Ich erwähne in dieser Verbindung nochmals meine Versuche mit zwischengeschalteten Metalldiaphragmen oder Metallfeilspänen, wobei die photographische Wirkung vernichtet wurde.

Es gibt auch keine hierher gehörende Erscheinung, die nicht aus den chemischen Eigenschaften der Wasserstoffsuperoxyddämpfe natürlich und ungezwungen erklärt werden kann, mit Ausnahme der Beobachtungen von Graetz über den Durchgang durch löcherfreie Al-Folien, die bis jetzt nicht von anderen bestätigt worden sind.

Daß auch an der photographischen Platte selbst gewöhnliche chemische Reaktionen stattfinden, zeigen die eigentümlichen Temperatureinflüsse. Aus meinen Versuchen (Fig. 1)

---

1) P. Lenard, Über Kathodenstrahlen. Nobel-Vorlesung p. 29. 1906.

geht hervor, daß eine Erhöhung der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Wasserstoffsuperoxyd und AgBr sehr stark beschleunigt. Dies ist aber nur ein Einfluß der betreffenden Temperaturerscheinungen, dazu kommen noch die Erhöhung der Dampfspannung und die chemischen Gleichgewichtsverhältnisse des Wasserstoffsuperoxyds in verschiedenen Temperaturen. Je nach Umständen kann folglich hier bald der eine bald der andere Faktor überwiegen, und die verschiedenen von Graetz[1]) und anderen beobachteten Fälle von Randwirkung, Rückabbildung usw. können, wie schon von Precht und Otsuki[2]) gezeigt, sehr leicht erklärt werden.

Eine möglichst kräftige Wirkung wird man z. B. erhalten — falls nicht Solarisationserscheinungen auftreten — bei Erwärmung der Metalle bzw. der Wasserstoffsuperoxydlösung während der Exposition unter gleichzeitigem Abkühlen der photographischen Platte, sowie bei nachheriger Erwärmung der letztgenannten vor der Entwickelung.

Ich möchte schließlich bemerken, daß die Zurückführung der hier behandelten photographischen Wirkung auf die chemischen Eigenschaften der Wasserstoffsuperoxyddämpfe vorläufig nicht verallgemeinert werden darf.

Sowohl bei den photographisch wirksamen Metallen als auch bei Wasserstoffsuperoxyd treten andere merkwürdige Erscheinungen auf, die noch auf ihre Erklärung warten. Ich denke beispielsweise an die Beobachtungen von d'Arcy[3]), daß die Entladung von Körpern viel schneller vor sich geht bei Vorhandensein von Wasserstoffsuperoxyd als in gewöhnlicher Luft, an die Beobachtungen von Righi[4]), von N. R. Campbell[5]) u. A. über das Leitendwerden der Luft durch frisch abgeschmirgelte für Licht nicht ausgesetzte Metalle, — und an die Beobachtungen von van Aubel[6]) über die Vergrößerung der Leitfähigkeit einer Selenzelle in der Nähe von Wasser-

1) L. Graetz, Ann. d. Phys. 9. p. 1102. 1902.
2) J. Precht u. C. Otsuki, Ann. d. Phys. 16. p. 896. 1905.
3) R. F. d'Arcy, Phil. Mag. 3. p. 42. 1892.
4) A. Righi, Nuovo Cimento (5) 9. p. 53. 1905.
5) N. R. Campbell, Phil. Mag. (6) 9. p. 531. 1905; 11. p. 206. 1906.
6) van Aubel, Compt. rend. 14. April 1903.

stoffsuperoxydlösungen, von Terpentinöl und von mit Ozon behandelten Kampfer und Kautschuk.

Aus diesen Analogien mit den radioaktiven Körpern hat man schließen wollen, daß die photographische Wirksamkeit eine Strahlungserscheinung sei.

Vermutlich liegt bei dem gesamten Erscheinungsgebiet eine gemeinsame Primärursache zugrunde, aus den gefundenen Eigenschaften der photographischen Wirkung folgt, daß es sich kaum um eine Strahlung handelt.

Hrn. Geheimrat Lenard, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit entstanden ist, spreche ich für die vielen Ratschläge und Unterstützungen meinen herzlichsten Dank aus.

Heidelberg, Physik. Inst. d. Univ., Mai 1908.

(Eingegangen 10. Juni 1908.)

4. *Über die spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen in Wasserstoff;* [1]) *von J. Stark und W. Steubing.*

Die Beobachtung des maximalen Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen hat ergeben, daß die Linien einer Serie alle denselben Träger, nämlich ein positives Atomion, besitzen. Nach Feststellung dieses Resultates suchte der eine von uns (Stark) eine erste Antwort auf die Frage zu gewinnen, ob die spektrale Intensitätsverteilung[2]) eine Funktion der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen sei. Auf Grund eines zwar nicht für diesen Zweck gewonnenen, aber ziemlich umfangreichen photographischen Beobachtungsmateriales kam er nach drei verschiedenen Methoden zu dem als vorläufig zu betrachtenden Resultat, daß das Verhältnis der Intensität einer Linie zu derjenigen einer weniger brechbaren Linie derselben Serie mit wachsender Geschwindigkeit der Kanalstrahlen zunimmt. F. Paschen[3]) dagegen kam auf Grund einer anderen, ebenfalls photographischen Methode zu dem Resultat, daß die spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen unabhängig von deren Geschwindigkeit sei. Demgegenüber hielt indes der eine[4]) von uns an seinem Resultat fest, ja, glaubte sogar Hrn. Paschens eigene Beobachtungen zu dessen Stütze heranziehen zu dürfen. Immerhin aber mußte diese Differenz den Wunsch verstärken, das Resultat der hinsichtlich der Intensität wenig zuverlässigen photographischen Methode durch eine andere Methode zu kontrollieren.

Die von uns in der nachstehenden Untersuchung angewendete Methode gründet sich auf folgende Überlegung.

1) Aus den Sitzungsber. der Berliner Akad. der Wissenschaften 28. p. 578. 1908.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. 21. p. 435. 1906.

3) F. Paschen, Ann. d. Phys. 23. p. 247. 1907.

4) J. Stark, Ann. d. Phys. 23. p. 708. 1907.

Wie alle Beobachter gefunden haben, besteht der Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen nicht in einer einzigen scharfen verschobenen Linie entsprechend einer einzigen Geschwindigkeit der Kanalstrahlen, sondern er stellt ein breites unscharfes Band, ein schmales Stück eines kontinuierlichen Spektrums dar, entsprechend einer kontinuierlichen Folge von verschiedenen Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen. Läßt man also diese im Visionsradius laufen, so erhält man eine spektrale Zerlegung der Intensitäten verschiedener Geschwindigkeiten, und man kann, wie es der eine von uns und Hr. Paschen getan haben, die Intensitäten zweier Serienlinien für dieselbe einzelne Geschwindigkeit miteinander vergleichen. Läßt man dagegen die Kanalstrahlen orthogonal zum Visionsradius laufen, so ruhen die Kanalstrahlen der verschiedenen Geschwindigkeiten alle relativ zum Beobachter, man erhält keinen Doppler-Effekt, es superponieren sich vielmehr die Intensitäten aller Geschwindigkeiten in einer einzigen scharfen Linie. Vergleicht man in diesem Falle die Intensitäten zweier Serienlinien, so bezieht sich nun der Vergleich nicht mehr auf eine einzelne Geschwindigkeit, sondern auf alle Geschwindigkeiten, welche entsprechend dem wirksamen Kathodenfall gleichzeitig im Kanalstrahlenbündel vorkommen. Indem man den Kathodenfall erhöht, kommen zu den vorhandenen Geschwindigkeiten neue größere Geschwindigkeiten hinzu; die Variation des Kathodenfalles bedeutet also eine Variation der Geschwindigkeitsverteilung im Kanalstrahlenbündel. Wenn nun die spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen unabhängig von ihrer Geschwindigkeit ist, so muß sie auch unabhängig vom Kathodenfall sein. Stellt sich dagegen heraus, daß das Intensitätsverhältnis zweier Serienlinien mit wachsendem Kathodenfall zunimmt, so dürfen wir folgern, daß es noch rascher mit wachsender Geschwindigkeit zunehmen würde, wenn wir aus dem Vergleich die kleineren Geschwindigkeiten weglassen und die Intensitäten nur auf eine Geschwindigkeit beziehen würden, indem wir die Kanalstrahlen im Visionsradius laufen ließen. Wenn also auch der Vergleich der Intensitäten zweier Serienlinien für verschiedene Werte des Kathodenfalles nicht so exakt wie derjenige für verschiedene einzelne Geschwindigkeiten ist, so kann er doch zu der Entscheidung der Frage

dienen, ob die spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen eine Funktion ihrer Geschwindigkeit ist.

Der Grund dafür liegt nahe, daß man zum Zwecke der okularen Beobachtung die zweite weniger exakte Methode, die Beobachtung orthogonal zur Kanalstrahlenrichtung, wählen muß. Nur sie liefert nämlich für die spektrophotometrische Messung eine ausreichende Intensität der Spektrallinien. Diese Methode der Superposition der Intensitäten sämtlicher Geschwindigkeiten hat allerdings noch den Nachteil, daß man gleichzeitig mit der „bewegten" Intensität einer Serienlinie auch noch ihre „ruhende" Intensität erhält. Indes fällt dieser Nachteil im Falle des Wasserstoffs[1]) fort, da bei dessen Serienlinien die ruhende Intensität nur klein ist im Vergleich zur bewegten, und zwar um so kleiner, je niedriger der Gasdruck ist.

Bei der Anwendung der eben im Prinip beschriebenen Methode bedienten wir uns folgender Hilfsmittel. Das Photometer war ein König-Martenssches Spektralphotometer[2]); die Spaltweite wählten wir zur Steigerung der Intensität zu 0,2 mm, der Okularspalt war ungefähr 0,3 mm weit. Als Vergleichlicht diente eine Glühlampe für 65 Volt und 8 Kerzen; sie war in etwa 20 cm Abstand seitlich vor der rechten Spalthälfte aufgestellt; unmittelbar vor ihr war eine mattierte Glasscheibe angebracht. Um für die untersuchten drei ersten Serienlinien des Wasserstoffs (λ 652, 486, 434) je eine nahezu gleich große Vergleichsintensität zu haben, war vor die Glühlampe ein regulierbarer Rheostat geschaltet, parallel zur Lampe ein Voltmeter; bei der Photometrierung der roten Linie λ 652 betrug die Klemmspannung der Lampe 34,8 Volt, für die blaugrüne λ 486 betrug sie 48,0 Volt, für die blaue λ 434 war sie 48,9 Volt. Das Photometer war so aufgestellt, daß die Achse des Kollimatorrohres normal zu dem Kanalstrahlenbündel stand und die linke von diesem erhellte Spaltmitte unmittelbar hinter der Kathode lag; der Spalt war ohne Zwischenschaltung eines Kondensors so dicht als möglich an die Kanalstrahlenröhre gerückt.

---

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 21. p. 432. 1906.

2) F. F. Martens u. F. Grünbaum, Ann. d. Phys. 12. p. 984. 1903.

Die benutzte Röhre hatte eine lichte Weite von 4,7 cm; der Abstand der einander zugekehrten Stirnflächen der Elektroden betrug 20,7 cm, die Länge der Röhre hinter der Kathode war 7,8 cm; diese waren aus Aluminium und hatten die schon früher (Ann. d. Phys. **21.** p. 405. 1906) beschriebene Form; ihre Stirnfläche war innen bis auf 0,6 cm Abstand vom Rand mit dicht aneinander liegenden 0,75 mm weiten Löchern versehen. Die Röhre war zuvor zu Untersuchungen über die Kanalstrahlen in Sauerstoff verwendet worden und war darum vorzüglich von Kohlenwasserstoffen gereinigt. Sie wurde mit trocknem, aus Zink und Schwefelsäure hergestelltem Wasserstoff gefüllt; zu ihrer Evakuation diente eine Gaedepumpe. Da vermieden wurde, daß die Röhre bei sehr niedrigem Druck längere Zeit mit der Pumpe kommunizierte, und da während des Betriebes fast beständig ein schwacher Gasstrom in die Pumpe floß, so war in der Röhre nicht einmal die grüngelbe Quecksilberlinie zu sehen; auch war keine Spur einer Stickstoffbande sichtbar. Das Spektrum der Kanalstrahlen in Wasserstoff zeigte intensiv nur das Serienspektrum dieses Glases, daneben in geringer Intensität bei höheren Drucken (0,5—1 cm Länge des Kathodendunkelraumes) das sogenannte zweite oder Bandenspektrum des Wasserstoffs; bei niedrigeren Drucken war dessen Intensität übereinstimmend mit der früheren Erfahrung des einen von uns (Ann. d. Phys. **21.** p. 432. 1906) äußerst gering.

Als Stromquelle stand uns ein Induktorium mittlerer Größe zur Verfügung; dieses wurde mit Wechselstrom von 100 Perioden in der Sekunde betrieben. Der durch die Röhre gehende Strom wurde so stark gewählt, daß sich die Röhre in der Nähe der Elektrode so stark erwärmte, daß sie eben gerade noch für einen Moment mit der Hand berührt werden konnte. Zur Messung der Länge des Kathodendunkelraumes diente eine Millimeterskala aus Papier, die an der Röhre befestigt war. Nach Beendigung der Photometrierung wurden die zu den verschiedenen Dunkelraumlängen gehörigen Werte des Kathodenfalles mit Hilfe eines parallel zur Röhre geschalteten Funkenmikrometers ermittelt, indem dessen Zinkpole, die vorn eine Krümmung von 1 cm Radius haben, einander so weit genähert wurden, daß zwischen ihnen der Funke

überspringen konnte; hierbei wurden sie und die Luft zwischen ihnen mit Hilfe eines Poloniumpräparates bestrahlt zum Zweck der Vermeidung des Entladeverzuges. In der nachstehenden Tabelle sind diese Beobachtungen mitgeteilt; die zu den beobachteten Schlagweiten gehörigen Spannungsdifferenzen (Kathodenfall) sind aus Beobachtungen von F. Paschen[1]) durch Interpolation ermittelt; für die Dunkelraumlänge 0,5 cm wurde die Schlagweite nicht beobachtet; der in der Tabelle angegebene Wert wurde durch lineare Extrapolation gewonnen.

Tabelle I.

Länge des Dunkelraumes in cm	Schlagweite in mm				Kathodenfall in Volt
	1. Reihe	2. Reihe	3. Reihe	Mittelwert	
0,5	—	—	—	—	2323
1	0,5	0,6	0,55	0,55	3065
2	0,8	1,0	1,0	0,93	4449
3	1,5	1,6	1,6	1,57	6606
4	2,1	2,1	2,2	2,13	8319
5	2,6	2,7	2,7	2,67	9945

Die photometrischen Beobachtungen selbst wurden in folgender Weise ausgeführt. Der eine von uns besorgte ausschließlich die Einstellung und Ablesung des Photometers, der andere bediente die Pumpe und das Induktorium, las die Dunkelraumlänge ab und notierte die Beobachtungen. Zunächst wurde so viel Wasserstoff eingelassen, daß die Dunkelraumlänge kleiner als 0,5 cm war, dann wurde bis zur Dunkelraumlänge 0,5 cm abgepumpt, dann die Leitung zur Pumpe durch einen Hahn abgesperrt, dann stellte der eine Beobachter in dem einen Quadranten ein und las laut ab, dann stellte er im zweiten Quadranten ein und las laut ab; darauf öffnete der andere Beobachter die Leitung zur Pumpe, ließ bis auf die Dunkelraumlänge 1 cm abpumpen und sperrte dann wieder die Leitung durch Drehung des Hahnes ab; darauf folgten wieder die Ablesungen in den zwei Quadranten usw. Waren für die Dunkelraumlänge 5 cm die Beobachtungen ge-

1) F. Paschen, Wied. Ann. 37. p. 79. 1889.

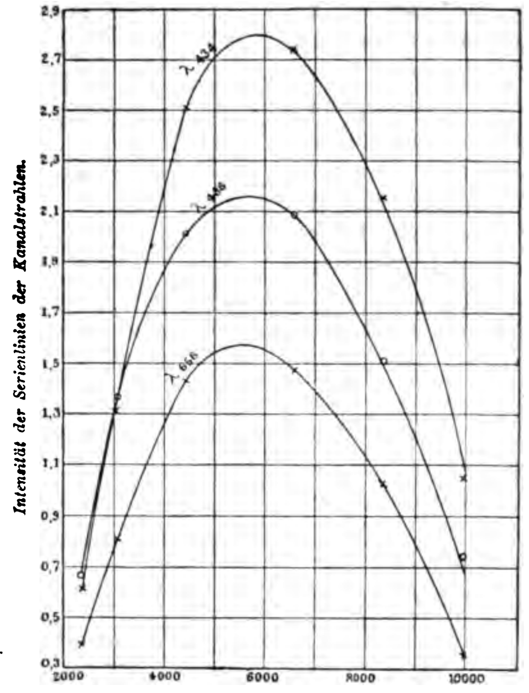
macht, so wurde zunächst noch weiter abgepumpt, dann wieder frisches Gas eingelassen, bis die Dunkelraumlänge 0,5 cm unterschritten war, und darauf wurde in der beschriebenen Weise eine neue Reihe von Beobachtungen für dieselbe Spektrallinie gemacht. In dieser Art gewannen wir eine Gruppe von Beobachtungen für 3 Amp., zwei Gruppen für 4 Amp. primärer Stromstärke. Die drei Gruppen lieferten übereinstimmende Resultate. Im folgenden teilen wir lediglich die Zahlen der dritten Gruppe mit. Die in der nebenstehenden Tabelle angegebenen Einstellungswinkel sind das Mittel aus den Ablesungen in den zwei Quadranten. In den drei letzten Spalten sind die Quadrate der Tangenten dieser Winkel angegeben; ihnen sind die Intensitäten der drei Linien proportional, der Proportionalitätsfaktor ist jedoch für die drei Linien verschieden, indes für dieselbe Linie für die verschiedenen Intensitäten bei den verschiedenen Werten des Kathodenfalles konstant.

In der Fig. 1 sind die Intensitäten und die Werte des Kathodenfalles der Tab. II eingetragen. Wie man sieht, nimmt für eine jede Linie die Intensität erst bis zu einem Maximum zu und dann wieder ab; ihre

Tabelle II.

Kathodenfall in Volt	Winkel für λ 652					Winkel für λ 486					Winkel für λ 434						Intensität		
	1. Reihe	2. Reihe	3. Reihe	4. Reihe	Mittel	1. Reihe	2. Reihe	3. Reihe	4. Reihe	Mittel	1. Reihe	2. Reihe	3. Reihe	4. Reihe	5. Reihe	Mittel	λ 652	λ 486	λ 434
2323	34,5	29,9	30,1	33,8	32,08	40,5	—	38,8	38,3	39,2	37,8	36,9	40,5	37,7	—	38,2	0,394	0,664	0,619
3065	39,4	42,6	46,5	39,2	41,9	47,9	50,9	52,6	46,1	49,4	47,2	50,8	49,5	47,7	—	48,8	0,805	1,361	1,310
4449	50,7	49,9	50,0	51,6	50,3	55,5	57,2	54,4	57,3	54,85	55,3	58,9	60,6	57,7	56,1	57,75	1,436	2,014	2,510
6606	56,4	46,6	48,7	50,3	50,5	56,3	56,4	57,9	56,3	55,28	59,2	61,3	59,3	—	—	59,9	1,471	2,080	2,740
8819	43,2	44,6	46,9	45,9	45,15	53,4	46,6	53,0	51,3	50,86	54,0	57,5	55,3	50,9	54,9	55,72	1,010	1,507	2,155
9945	30,7	32,0	32,1	27,5	30,56	40,6	36,4	44,0	40,9	40,5	49,5	40,6	45,1	49,6	43,4	45,64	0,348	0,729	1,044

starke Variation wird in erster Linie durch die Variation der Kanalstrahlenmenge bedingt, welche hinter die Kathode gelangt. Es ist möglich, daß diese Menge, von 0,5 cm Dunkelraum ausgehend, selbst erst ein Maximum erreicht, um erst dann wieder dauernd abzunehmen. Es ist aber auch möglich, daß die Lichtemission der Kanalstrahlen bei konstanter Menge der Kanalstrahlen mit wachsendem Kathodenfall zunimmt,



Kathodenfall in Volt (maximale Energie der Kanalstrahlen).

Fig. 1.

während andererseits die Strahlenmenge von 0,5 cm Dunkelraum an dauernd abnimmt. Da wir Wechselstrom verwenden mußten und somit hinter die Elektrode, hinter der wir die Lichtemission maßen, auch Kathodenstrahlen von der anderen Elektrode erhielten, so war uns eine Messung der Menge positiver Elektrizität, welche die Kanalstrahlen mit sich führten, leider nicht möglich. Für das angestrebte Ziel, für den Vergleich der Intensitäten der drei Spektrallinien, ist eine der-

artige Messung allerdings nicht notwendig, da für die drei Linien bei gleichem Dunkelraum die Kanalstrahlenmengen gleich sind.

In der Tab. III sind für die verschiedenen Werte des Kathodenfalles die Intensitätsverhältnisse der drei Linien zusammengestellt; die für die Verhältnisse angegebenen Zahlen sind zwar nicht die Verhältnisse der absoluten Intensitäten, sondern sind noch mit gewissen Proportionalitätsfaktoren zu multiplizieren. Diese sind indes für je zwei Linien für die verschiedenen Werte des Kathodenfalles konstante Zahlen.

Tabelle III.

Kathodenfall in Volt	Intensitätsverhältnisse		
	$\frac{\lambda\ 434}{\lambda\ 486}$	$\frac{\lambda\ 486}{\lambda\ 652}$	$\frac{\lambda\ 434}{\lambda\ 652}$
2323	0,933	1,686	1,570
3065	0,962	1,692	1,627
4449	1,246	1,402	1,749
6606	1,317	1,415	1,863
8319	1,430	1,492	2,130
9945	1,434	2,095	3,001

Kathodenfall in Volt (maximale Energie der Kanalstrahlen).

Fig. 2.

In Fig. 2 sind die vorstehenden Zahlen eingetragen. Von der Diskussion möchten wir die Werte für 0,5 und 1 cm Dunkelraumlänge als unsicher ausschließen, nicht der Unsicherheit der Messung wegen, sondern aus folgendem Grunde. Bis zu etwa 1 cm Dunkelraumlänge besitzt, wie bereits erwähnt wurde, das Bandenspektrum des Wasserstoffs eine merkbare Intensität neben dem Serienspektrum. Nun liegen zwar dicht bei λ 652 und λ 434 keine oder nur äußerst schwache Bandenlinien, dagegen liegen bei λ 4861 die ziemlich intensiven Bandenlinien λ 4872, 4869, 4866, 4856; diese mögen bei der relativ kleinen von uns verwendeten Dispersion und der großen Spaltweite von 0,2 mm eine zu große Intensität der Serienlinie 4861 bei 0,5 und 1 cm Dunkelraumlänge vorgetäuscht haben. Bei Ausschaltung der zugehörigen Intensitätsverhältnisse aus der Diskussion ergeben die Tab. III und die Fig. 2 das sichere Resultat, daß die spektrale Intensitätsverteilung in der Balmerschen Serie des Wasserstoffs eine Funktion des Kathodenfalles ist, welcher die Kanalstrahlen erzeugt.

Nach Tab. III und Fig. 2 nimmt mit wachsendem Kathodenfall und somit noch viel rascher mit wachsender Geschwindigkeit der Kanalstrahlen (vgl. oben p. 919) das Verhältnis der Intensität einer Linie zu derjenigen einer weniger brechbaren Linie zu, und zwar ist die Zunahme um so größer, je kleiner das Verhältnis der Wellenlängen der Linien ist.

Mit dieser Abhängigkeit der spektralen Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen von ihrer Geschwindigkeit ist eine Tatsache festgestellt, welche für eine Theorie der Lichtemission der Kanalstrahlen von Bedeutung ist. Eine zweite wichtige Tatsache [1]) ist das Auftreten eines Intensitätsminimums im Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen, nämlich die Erscheinung, daß bewegte Atomionen (Kanalstrahlen) unterhalb eines bestimmten Minimums von kinetischer Energie infolge ihrer Bewegung eine Serienlinie nicht in merkbarer Intensität zu emittieren vermögen.

---

1) Vgl. J. Stark, Physik. Zeitschr. 8. p. 913. 1907.

(Eingegangen 16. Juni 1908.)

5. *Über feste Elektrolyte, ihre Zersetzung durch den Strom und ihr elektromotorisches Verhalten in galvanischen Ketten; von F. Haber.*

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

I. Einleitung.

Im folgenden sind in kurzer Darstellung Untersuchungen zusammengefaßt, welche ich in den letzten Jahren in Gemeinschaft mit verschiedenen Mitarbeitern ausgeführt habe. Einiges davon ist bereits in chemischen Zeitschriften beschrieben worden, so daß es nur der Angabe der Ergebnisse an dieser Stelle bedarf, anderes ist noch nicht publiziert und zum Teil noch in Ausarbeitung begriffen. Dies gilt namentlich von dem letzten Abschnitte der vorliegenden Mitteilung, auf welchen ich besonders hinweisen möchte. Wenn ich trotzdem mit der Mitteilung nicht länger zögern möchte, so ist der Grund darin gelegen, daß die Herren Koenigsberger und Schilling[1]) auf diese Untersuchungen, von denen ich ihnen Kenntnis gegeben hatte, bereits in einer Abhandlung hingewiesen haben. Auch ist diese ihre Abhandlung in einem Punkte der Berichtigung bedürftig.

Als diese Untersuchungen im Jahre 1904 in Gemeinschaft mit St. Tolloczko begonnen wurden, lagen, von qualitativen Beobachtungen abgesehen, über die Elektrolyse im festen Zustande nur die Arbeiten vor, die von Warburg[2]) und seinen Schülern über die Elektrolyse des Glases ausgeführt waren, sowie die daran sich unmittelbar anlehnenden Untersuchungen

---

1) J. Koenigsberger u. E. Schilling, Physik. Zeitschr. **10.** p. 347. 1908.

2) E. Warburg, Wied. Ann. **21.** p. 622. 1884; E. Warburg u. F. Tegetmeier, Wied. Ann. **32.** p. 447. 1887; **35.** p. 455. 1888; F. Tegetmeier, Wied. Ann. **41.** p. 18. 1890; W. A. Schultze, Wied. Ann. **36.** p. 661. 1889; Roberts-Austin, Engeneering **59.** p. 742. 1895.

über den Glimmer. Es schien zunächst von Interesse, einfache feste Verbindungen in kristallisiertem Zustande zu elektrolysieren, um die Natur der an den Elektroden auftretenden Produkte kennen zu lernen, und das Faradaysche Gesetz daran zu bestätigen. Weiterhin wurde angestrebt, den Zusammenhang zwischen der elektrochemischen Veränderung und den Gegenkräften der Polarisation quantitativ festzustellen, wobei der Gedanke maßgeblich war, daß hier beim Umsatz zwischen festen Stoffen die Thomsonsche Regel mit erheblicher Annäherung zutreffend und Wärme und Arbeit einander soweit gleich sein würden, daß man die Polarisationen, nach Feststellung der bei der Elektrolyse entstehenden Produkte, aus den Wärmetönungen berechnen könnte. Die elektrolytische Natur des Leitvermögens der benutzten Salze bildete eine Voraussetzung, ohne welche die angestrebten Ergebnisse offenbar nicht verwirklicht werden konnten. Denn bei metallischer Leitfähigkeit könnte eine Bestätigung des Faradayschen Gesetzes niemals gefunden werden, die auch mit gemischter metallisch-elektrolytischer Leitfähigkeit unverträglich erscheint.

II. Versuche über die Elektrolyse festen Chlorbariums und Theorie fester Daniellscher Ketten
[in Gemeinschaft mit St. Tolloczko[1])].

Die Untersuchung richtete sich zunächst auf die Elektrolyse festen Ätznatrons unterhalb des Schmelzpunktes, wobei sich erwies, daß ein gutes elektrolytisches Leitvermögen des geschmolzenen und danach erstarrten Ätznatrons von unfesten Anteilen herrührte, welche gutleitende Stromkanäle abgaben.

Einen echten festen Elektrolyten fanden wir dann im Chlorbarium, welches meist 400°, gelegentlich aber fast 700° (nämlich bei 280° C.) unter seinem Schmelzpunkte untersucht wurde. Die Herren Koenigsberger und Schilling sprechen die Vermutung aus, daß dieses Salz unter den Versuchsbedingungen plastisch gewesen sei. Diese Vermutung ist vollkommen unzutreffend. Die kristalline Masse von geschmolzenem und danach 400° oder gar 700° unter seinen Schmelzpunkt ab-

1) F. Haber u. St. Tolloczko, Zeitschr. f. anorg. Chem. 41. p. 407. 1904.

gekühltem Chlorbarium ist unplastisch und spröde. Ich habe mich jetzt nachträglich noch einmal davon überzeugt, indem ich das im Nickeltiegel eingeschmolzene Salz, in dessen Oberfläche die Lötstelle eines Le Chatelierschen Thermopaares beim Erstarren eingebacken war, in einer elektrisch geheizten Muffel bei verschiedenen Temperaturen auf seine Härte prüfte. Schon 300° unter dem Schmelzpunkt gab es mit dem Messer gekratzt sprödes Pulver. Daß ein solches Salz elektrolytisch leitet, erschien Tolloczko und mir keineswegs überraschend, sondern nach den vorhandenen älteren Angaben über das Leitvermögen fester Salze natürlich. Diese Auffassung der älteren Tatsachen teilt Hr. Koenigsberger nicht. Er sieht das elektrolytische Leitvermögen eines kristallisierten Salzes in Gemeinschaft mit Hrn. Schilling erst dadurch für erwiesen an, daß er einige Polarisationsbeobachtungen am festen Bariumsulfat bei 800° ausführen konnte. Hierin kann ich seiner Meinung nicht beitreten. Denn wenn es in dieser Sache eines Beweises bedurfte, so war derselbe durch die von Tolloczko und mir mitgeteilten Tatsachen zwingend erbracht.[1]

Die Elektrolyse des festen Chlorbariums wurde mit Nickel als Anode, mit Graphit oder Platin als Kathode ausgeführt. Die kathodische Salzmasse wurde in Wasser gelöst und der Gehalt der entstehenden Lösung an Bariumhydroxyd nach dem Auflösen bestimmt. Für je 96540 durchgesandte Coulombs mußte 1 g-Äqu. Bariumhydroxyd auftreten. Die Bestimmung ergab 94,8 Proz. der in dieser Weise theoretisch berechneten Menge. Sie kommt der quantitativen Ausbeute so nahe, als nach den Versuchsverhältnissen irgend erwartet werden konnte. Bei Zusatz von Bariumkarbonat zum Bariumchlorid entstand an der Kathode Kohlenstoff, dessen Menge in zwei Versuchen fast (91,8 Proz.) bzw. ganz (99,2 Proz.) gleich dem Betrage ge-

1) Das Schlußergebnis der Herren Koenigsberger u. Schilling, danach die Umkehr der Temperaturkoeffizienten und der Minimalwert des Widerstandes die metallische Leitfähigkeit im Gegensatz zur elektrolytischen kennzeichnen sollen, ist im Widerspruch mit zahlreichen Erfahrungen, welche dieselbe Eigentümlichkeit bei elektrolytischer Leitung ergeben haben. Man vgl. vornehmlich: The electrical conductivity of aqueous solutions von Arthur A. Noyes. Carnegie Institution of Washington Publication No. 63. 1907.

funden wurde, der sich nach dem Faradayschen Gesetz aus der durchgesandten Strommenge berechnete. Das Verfahren ist später von Max Mayer[1]) zur Darstellung völlig wasserstofffreien Kohlenstoffs in etwas größerem Maßstabe benutzt worden.

Wenn als Ergebnis der Elektrolyse festen Chlorbariums zwischen einer Nickelanode und einer unangreifbaren Kathode einerseits festes Nickelchlorid, andererseits festes Barium auftritt, so sollte man erwarten, daß nach Stromunterbrechung die der Reaktion

$$Ba + NiCl_2 \rightleftharpoons BaCl_2 + Ni$$

entsprechende Gegenkraft sich zeigt, die sich aus der Wärmetönung zu 2,65 Volt berechnet. Die Gegenkraft ist aber unmittelbar nach Stromunterbrechung größer und fällt, ohne in der Nähe von 2,65 einen Haltepunkt zu zeigen, auf 1,9 Volt, wo sie stationär wird. Ließen wir die Temperatur während des Stromdurchganges bis 280° hinabgehen, so konnten wir aber einen zweiten stationären Wert von 3,26 Volt finden, der sich eine Minute lang hielt, und dadurch — ebenso wie der Dauerwert bei 1,9 Volt — auf einen wohlcharakterisierten chemischen Vorgang als Quelle hinwies. Vom einen zum anderen Werte fällt die Kraft rasch ab. Das Mittel aus diesen beiden Werten beträgt 2,57 Volt und liegt dem aus der Wärmetönung für die oben formulierte Reaktion mittels der Thomsonschen Regel berechneten Werte von 2,65 Volt recht nahe. Dieser Sachverhalt ist einer einfachen Deutung fähig, wenn wir die durch chemische Beobachtungen von Guntz[2]) erwiesene Tatsache heranziehen, daß Barium ein Subchlorid bilden kann. Mit Hilfe thermodynamischer Überlegungen, welche zuerst Luther[3]) angegeben hat, folgt nämlich dann, daß Barium im Zusammenwirken mit Bariumsubchlorid ein unedleres, Bariumsubchlorid im Zusammenwirken mit Bariumchlorid ein edleres Elektrodenpotential bedingen muß, als Barium im Zusammmenwirken mit Bariumchlorid

1) M. Mayer, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1908.

2) M. Guntz, Bull. Soc. Chim. Paris (3) 29. p. 490. 1903.

3) R. Luther, Zeitschr. f. physik. Chem. 30. p. 661. 1899; 34. p. 488. 1900; 36. p. 391. 1901; vgl. dazu F. Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie 7. p. 441. 1901.

hervorbringen würde, wenn diese beiden Substanzen ohne chemische Einwirkung aufeinander an der Elektrode bestehen könnten. Quantitativ verfolgt, lehrt die Überlegung, daß die realen Werte Barium–Bariumsubchlorid und Bariumsubchlorid–Bariumchlorid von dem der Verwirklichung nicht fähigen Werte Barium–Bariumchlorid gleichen Abstand nach beiden Seiten aufweisen müssen. Dies aber ist offenbar das zuvor geschilderte experimentelle Ergebnis. Sein Zustandekommen wird man sich so vorstellen mögen, daß an der Kathode Barium abgeladen wird, welches zunächst mit Bariumchlorid reagiert und dabei Bariumsubchlorid bildet. Geht diese Reaktion langsam, so besteht noch eine gewisse Zeit nach Stromunterbrechung Barium neben Bariumsubchlorid an der Kathode. Dieser Fall erscheint bei der niedrigen Temperatur, die relativ langsame Einwirkung von Barium auf Bariumchlorid bedingt, verwirklicht, und deshalb wird die hohe Gegenkraft bei 280° C. während einer Minute beobachtet. Sobald das Barium aber durch Umsetzung mit Bariumchlorid zu Bariumsubchlorid verschwunden ist, wird die Gegenkraft auf den edleren Wert herabstürzen müssen, der durch die Stoffe Bariumsubchlorid–Bariumchlorid bedingt ist. Unter der Voraussetzung, daß die Thomsonsche Regel mit genügender Genauigkeit gilt, lassen sich die anderweitig nicht bekannten folgenden Wärmetönungen ableiten.

$$Ba + Cl = BaCl + 115\,800 \text{ cal},$$
$$BaCl + Cl = BaCl_2 + 81\,200 \text{ „}$$
$$Ba + BaCl_2 = 2\,BaCl + 34\,600 \text{ „}$$

Die Bildungswärme des Subchlorides und das Potential $BaCl - BaCl_2$ entspricht einem unedlen chemischen Verhalten des Subchlorides.

Bei Gegenwart von Bariumkarbonat ist das Bariumsubchlorid nicht die letzte Reaktionstufe, sondern der Umsatz des Subchlorides mit Bariumkarbonat zu Bariumoxyd Bariumchlorid und Kohlenstoff wird die stabilste letzte Stufe ergeben. Die Gegenkraft, die in diesem Falle als Endwert zu erwarten ist, berechnet sich mittels der Thomsonschen Regel aus der Wärmetönung des Umsatzes

$$C + 3\,BaO + 2\,NiCl_2 = 2\,Ni + 2\,BaCl_2 + BaCO_3$$

zu 1,6 Volt, während Werte von 1,5 bis 1,6 Volt als stationäre Dauerwerte in mehreren Fällen beobachtet wurden.

Die Vorstellung, daß beim Umsatz fester Stoffe mit festen Stoffen zu festen Stoffen Wärme und Arbeit einander praktisch gleich sind, hat Bodländer[1]) auf anderem Gebiete zu wichtigen Schlüssen benutzt. Negbaur[2]) hat sie in einer Arbeit, welche Tolloczko und mir seinerzeit entgangen war, für den Fall Daniellscher Ketten mit festen Elektrolyten völlig unbrauchbar gefunden. Aber dieses Ergebnis beruhte, worauf Ostwald[3]) alsbald hingewiesen hat, darauf, daß Negbaur unrichtige Literaturangaben über die Wärmetönungen heranzog. Einsetzung der berichtigten Werte stellt allerdings keine vollständige Übereinstimmung her. Doch ist zu bedenken, daß, wie Negbaur selbst betont hat, genaue Messungen bei seiner Anordnung Schwierigkeiten im Wege standen, die sich im unregelmäßigen Temperaturgang der Kräfte aussprachen. Die Widerlegung anderer Angaben Negbaurs findet sich in einem späteren Abschnitte dieser Mitteilung.

Wenn Wärme und Arbeit bei den „festen" Reaktionen, wie wir sie kurz bezeichnen wollen, einander sehr nahe kommen, so besagt dies zunächst, daß in dem wohlbekannten Ausdruck für die isotherme Arbeitsfähigkeit A eines mit der Wärmetönung Q ablaufenden Prozesses

$$A = Q + T \frac{\partial A}{\partial T} \tag{1}$$

das zweite Glied der rechten Seite klein ist. Bringt man dies auf die integrable Form

$$\frac{\partial \left(\frac{A}{T}\right)}{\partial T} = - \frac{Q}{T^2}$$

und stellt man Q gemäß dem Kirchhoffschen Satze von der Abhängigkeit der Wärmetönung von den spezifischen Wärmen der verschwindenden und entstehenden Stoffe durch den Ausdruck dar

$$Q = Q_0 + \sigma' T + \sigma'' T^2 + \ldots, \tag{2}$$

1) G. Bodländer, Zeitschr. f. physik. Chem. **27.** p. 55. 1898.
2) W. Negbaur, Wied. Ann. **47.** p. 27. 1892.
3) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. **11.** p. 128. 1893.

so erhält man bei Ausführung der Integration, indem man mit $f(v)$ eine Volumenfunktion bezeichnet,

$$A = Tf(v) + Q_0 - \sigma' T \ln T - \sigma'' T^2 - \ldots \tag{3}$$

Da bei festen Stoffen, deren Kompressibilität sehr klein ist, die Volumengrößen, wenn feste Lösungen ausgeschlossen werden, isothermer Veränderung als praktisch unfähig gelten dürfen, so kann man dafür setzen:

$$A = \text{const.}\, T + Q_0 - \sigma' T \ln T - \sigma'' T^2 + \ldots \tag{3a}$$

Dies ist die von Tolloczko und mir näher diskutierte Formel. Auf die kürzeste Fassung gebracht, läßt sich unsere Erörterung im Zusammenhange mit früheren und späteren Behandlungen der Sache folgendermaßen darstellen. Man erhält, indem man in das Integral wiederum Q statt Q_0 mit Hilfe der vorangehenden Gleichung (2) einführt

$$A = \text{const.}\, T + Q - \sigma' T (1 + \ln T) - 2\sigma'' T^2 - \ldots$$

Der Vergleich mit der Grundformel ergibt (da v nicht variabel ist, kann statt des partiellen der totale Differentialquotient stehen)

$$-\frac{dA}{dT} = S = -\text{const.} + \sigma'(1 + \ln T) + 2\sigma'' T + \ldots$$

Helmholtz[1]) hat ohne die Einschränkung auf „feste" Reaktionen die Möglichkeit erwogen, daß die Größe σ' und weiterhin die Entropieänderung S beim absoluten Nullpunkte selbst den Wert Null besitzt und sich im Hinblicke auf unsere unzureichende Kenntnis der Tatsachen in der Nähe des absoluten Nullpunktes mit der Bemerkung begnügt, daß das Produkt TS auf alle Fälle beim absoluten Nullpunkt den Wert Null annimmt. Tolloczko und ich haben für die „festen" Reaktionen den Nullwert der Größe S beim absoluten Nullpunkt als wahrscheinlich bezeichnet, aber die Möglichkeit offen gelassen, daß dem auch anders sein könnte, vornehmlich, weil σ' vielleicht von Null verschieden ist. Ein solcher von Null verschiedener Wert von σ' ist gleichbedeutend mit einer Abweichung vom Koppschen Gesetz beim absoluten Null-

1) H. v. Helmholtz, Wissensch. Abhandl. Bd. II. p. 970 u. 971. Leipzig 1883.

punkt. Nernst[1]) hat die Anschauung, daß die Entropieänderung S beim absoluten Nullpunkte für feste Reaktionen selbst gleich Null ist, axiomatisch ausgesprochen und sie als selbständiges Wärmetheorem seinen umfassenden und höchst bemerkenswerten Rechnungen über die Gasgleichgewichte zugrunde gelegt. Nach der Nernstschen Auffassung muß der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft fester Ketten auf das quadratische Glied und eventuell auf höhere Glieder der Gleichung (3a) zurückgeführt werden, da das erste und dritte Glied grundsätzlich Null sind. R. Lorenz und M. Katayama[2]) leiten demgegenüber aus Messungen an zwei festen Daniellketten einen linearen Gang des Temperaturkoeffizienten ab. Indem sie diesen linearen Gang als Ausfluß des Koppschen Gesetzes bezeichnen, wollen sie wohl nur sagen, daß unter Voraussetzung der Gültigkeit des Koppschen Gesetzes der gefundene kleine Temperaturkoeffizient aus dem von Null verschiedenen Werte des ersten Terms der rechten Seite von (3a) sich herleitet. Als Beweis für die strenge Gültigkeit des Koppschen Gesetzes und damit als Beweis für den von Null verschiedenen Wert dieses Terms sind ihre Messungen unbeschadet ihrer sorgfältigen Ausführung nicht auf eine genügende Anzahl von Stellen genau. Tolloczko und ich haben bei einigen orientierenden Messungen an festen Daniellketten Schwierigkeiten gefunden, die Ketten genau zu reproduzieren und uns mit dem Nachweise begnügt, daß die beobachteten Kräfte der nach der Thomsonschen Regel berechneten Wärmetönung bis auf wenige hundertstel Volt entsprachen. Die Heranziehung kalorimetrischer Werte für die spezifischen Wärmen zur Prüfung des Koppschen Gesetzes bei sehr tiefen Temperaturen ist wegen Mangel ausreichenden Beobachtungsmaterials mißlich. Es läßt sich zurzeit kaum mehr sagen, als daß bei manchen Elementen, wie z. B. beim Blei, die spezifische Wärme bis zum Siedepunkt des Wasserstoffs unter gewöhnlichem Druck sich wenig ändert, während

---

1) W. Nernst, Göttinger Nachrichten 1906. p. 1—40 und Experimental and Theoretical applications of Thermodynamics to Chemistry, New York 1907.

2) R. Lorenz u. M. Katayama, Zeitschr. f. phys. Chem. 62. p. 119. 1908.

sie bei anderen Elementen bei dieser tiefen Temperatur nur einen kleinen Bruchteil des Wertes beträgt, den sie bei gewöhnlicher Temperatur besitzt.[1])

III. Elektrolyse von festen Alkalisalzen.
[Versuche von G. Birstein.[2])]

Die bei der Elektrolyse des Bariumchlorides aufgefundenen Erscheinungen hat Hr. Birstein bei der Elektrolyse des festen Chlorkaliums — rein bzw. im eutektischen Gemenge mit Chlornatrium — und des eutektischen Gemenges aus Chlornatrium und Soda verfolgt.

Die Elektrolyte waren in allen Fällen hart und nicht plastisch. Das reine Chlorkalium lieferte als Kathodenprodukt jene violette Salzmasse, die schon L. Wöhler und H. Kasarnowski[3]) bei der Elektrolyse teilweise erstarrten Kaliumchlorides an kalten Stellen der Kathode erhalten haben. Sie löst sich in Wasser unter Wasserstoffentwickelung zu einer alkalischen Flüssigkeit, während sie gegen wasserfreien Alkohol beständig ist. Das eutektische Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium lieferte an der Kathode die entsprechende gelbbraune Salzmasse, die man durch Einwirkung von Natrium auf Kochsalz erhält.[4]) Das Verhalten gegen Wasser und Alkohol war dasselbe. Aus dem Gemenge von Kochsalz und Soda entstand an der Kathode bei der Elektrolyse Kohlenstoff. Die Elektrolyse des reinen Chlorkaliums im festen Zustande wurde so durchgeführt, daß 50 g des Salzes in einen Nickeltiegel eingeschmolzen und in die Mitte der Schmelze ein hohler Eisenzylinder gesenkt wurde, der durch rasches Durchsaugen von Luft gekühlt wurde. Die Schmelze erstarrte um den Eisenzylinder sofort, so daß kein Eisen in die Schmelze überging, welches nachher bei der Elektrolyse depolarisierte, was bei

---

1) J. Dewar, Chem. News **92.** p. 181, findet für die Atomwärme des Diamants zwischen -188° C. und -252° C. den Wert 0,052 und für die Molekularwärme von Eis in demselben Gebiet $-2,63$.

2) Unpubliziert. Erscheint als Dissertation, Karlsruhe 1908.

3) L. Wöhler u. H. Kasarnowski, Zeitschr. f. anorg. Chem. **47.** p. 353. 1905. Daselbst findet sich die ältere Literatur über Subchloride.

4) Gelegentlich wurden vereinzelte blaue Partikeln, aber niemals dicht an der Kathode beobachtet.

Einsetzung ungekühlter Eisenkathoden in die Schmelze zu Störungen führte. Nachdem die ganze Masse erstarrt war, wurde bei 670° C. die Elektrolyse mit Benutzung des Nickeltiegels als Anode bei einer Stromstärke von 10—12 Milliamp. unter 10 Volt Spannung während 80 Minuten ausgeführt, dann unter fortdauerndem Stromfluß auf 560° abgekühlt und nun nach Stromunterbrechung bei dieser Temperatur die Gegenkraft 41 Minuten lang verfolgt. Sie nahm rasch den Wert von 2,53 Volt an und behielt denselben als Mittelwert bei, indem sie langsam um ihn herumschwankte. Das reine Chlorkalium ist für eingehendere Untersuchungen der Gegenkräfte wenig geeignet, weil man einen erheblichen Strom nur bei einer Temperatur hindurchbringt, die dem Siedepunkte des Kaliums zu nahe liegt. Die eutektischen Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium, sowie von Chlornatrium und Soda verhalten sich in dieser Hinsicht wesentlich günstiger, da man völlig zureichende Ströme (hundertstel Ampère) bei 10 Volt Spannung durch den Elektrolyten schicken kann, ohne die Temperatur von 550° zu überschreiten. Das Eutektikum Chlornatrium + Chlorkalium beginnt bei ca. 640°, das Eutektikum Chlornatrium + Natriumkarbonat bei ca. 620° zu schmelzen. Die Elektrolyse wurde teils in Tiegeln, die als Anode dienten, teils in V-förmigen Glasröhren ausgeführt. Bei den letzteren war zwecks Anbringung einer Hilfselektrode ein dritter Schenkel an dem Knie des Glasrohres angeschmolzen. Die Messung der Gegenkräfte erfolgte, ebenso wie bei den Versuchen mit dem reinen Chlorkalium, mittels eines Binanten-Elektrometers mit Spiegelablesung unter Gegenschaltung zweier Westonelemente (2 × 1,018 Volt) zur Verminderung des Ausschlages. Es wurde nur auf die Dauerwerte der Polarisation nach Stromunterbrechung Gewicht gelegt. Bei der Elektrolyse des Eutektikums aus Natriumkarbonat und Natriumchlorid entsprachen die Dauerwerte der Gegenkraft nach Stromunterbrechung mit befriedigender Annäherung den Beträgen, die sich aus der Thomsonschen Regel unter der Annahme berechnen, daß Kohlenstoff im Zusammenwirken mit Na_2O und Natriumkarbonat am einen Pol, das Kathodenmetall im Zusammenwirken mit seinem Chlorid am anderen Pol potentialbestimmend wirkt. Eine Ausnahme bildete in diesem festen Elektrolyten das Nickel, welches eine viel höhere Gegen-

kraft ergab, die man vermutungsweise auf die Bildung eines Superoxyds am Nickel zurückführen kann. Bei der Elektrolyse des Eutektikums von Chlornatrium und Chlorkalium verhielt sich das Nickel ebenso wie die anderen Anoden und Hilfsanoden und die beobachteten Gegenkräfte waren in allen Fällen rund um $^1/_2$ Volt kleiner, als sich nach der Thomsonschen Regel unter der Vorstellung berechnet, daß festes Natrium im Zusammenwirken mit Natriumchlorid an der Kathode, das Anodenmetall mit seinem Chlorür zusammen an der Anode potentialbestimmend wirkt. Man kann diesen Unterschied nicht gut darauf zurückführen, daß das Natrium, wenn es als solches an der Kathode vorhanden ist, sich im geschmolzenen Zustand befinden muß. Geschmolzenes und festes Natrium bedingen beim Schmelzpunkt, also bei 95° C., dieselbe elektromotorische Kraft. Oberhalb des Schmelzpunktes ist das geschmolzene vom überhitzten festen Metall durch den kleineren Dampfdruck und dementsprechend durch die niedrigere elektromotorische Kraft unterschieden. Berechnet man das Verhältnis der Dampfdrucke des Natriums in überhitztem festem (p) und in geschmolzenem (p') Zustand für ungefähr die höchste bei den Messungen benutzte (absolute) Temperatur $T = 800$, indem man für den Schmelzpunkt in absoluter Zählung T' setzt, mit Hilfe der Formel

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right),$$

wo Q die Erstarrungswärme pro Grammatom und R die Gaskonstante im kalorischen Maß ist, und berechnet man weiter den Kraftunterschied geschmolzenen und festen Natriums für die Temperatur 800° absolut mit Hilfe der Formel

$$E = RT \ln \frac{p}{p'},$$

so findet man, daß die Schmelzwärme pro Grammatom 9,8 cal betragen müßte, wenn der Kraftunterschied E bei der angegebenen Temperatur $^1/_2$ Volt betragen sollte. Eine so hohe Erstarrungswärme ist aber höchst unwahrscheinlich, da das so nahe verwandte Kalium nur eine Erstarrungswärme von 0,6 cal besitzt. Ebensowenig kommt man zu einer befriedigenden Deutung durch die Vorstellung, daß bei der

feinen Verteilung des Natriums in festem Kochsalz rund 10000 g-cal freie Energie verloren gehen kann. Wenn man also zugibt, daß für überhitztes festes Natrium die Thomsonsche Regel anwendbar wäre, so kann man der Vorstellung nicht gut ausweichen, daß die gelbbraune Salzmasse, die an der Kathode entsteht, Natrium nicht in freier, sondern in gebundener Form, also als Subchlorid enthält, und man muß den Unterschied von Beobachtung und Rechnung von $^1/_2$ Volt dem Unterschied der freien Energie der Systeme Natriumsubchlorid und Natrium—Natriumchorid zuschreiben. Das Subchlorid wäre, was ganz im Einklang mit den chemischen Tatsachen steht, danach ein Stoff, der in seiner Oxydierbarkeit und sonstigem Verhalten dem Natrium noch recht nahe stände.

Die physikalischen Gesichtspunkte, welche vorzugsweise von Siedentopf[1]) und von The Svedberg[2]) dafür geltend gemacht worden sind, daß die Färbung der farbigen Alkalimetallhaloide von Metallteilchen herrühren, stehen meines Erachtens keineswegs in ernstlichem Gegensatz zu der Vorstellung, daß in dem gelbbraunen Salz, das Hr. Birstein bei der Elektrolyse des Eutektikums von Chlornatrium und Chlorkalium erhalten hat, ein Subchlorid vorliegt. Solche optische Erscheinungen, wie sie Siedentopf und The Svedberg anführen, können gleich den lichtelektrischen Erscheinungen, die Giesel[3]) zur Annahme der Gegenwart von Metall in den gefärbten Alkalimetallhaloiden führen, sehr wohl auf die Anwesenheit minimaler Metallmengen in der subchloridhaltigen Salzmasse zurückgehen, ohne daß in ihnen ein Grund läge, ein Subchlorid zu leugnen.[4]) Insbesondere könnte man daran denken, daß ein Subchlorid, welches beim Erhitzen zerfällt, die Entstehung der Farbenreihe begünstigt, welche Siedentopf beschrieben hat, und deren von ihm gegebene Deutung durch feinverteilte Metallpartikel mir einleuchtend erscheint.[5])

1) H. Siedentopf, Phys. Zeitschr. 6. p. 855. 1905.

2) The Svedberg, Ber. d. d. Chem. Ges. 38 III. p. 3618. 1905.

3) F. Giesel, Ber. d. d. chem. Ges. 30. p. 156. 1897.

4) Zu dieser Auffassung sind Hr. Prof. L. Wöhler und ich bei mündlicher Besprechung des Gegenstandes gemeinsam gelangt.

5) Zu diesem Punkte teilt mir Hr. Prof. L. Wöhler mit, daß das analoge Silbersubfluorid, wie er mit G. Rodewald gefunden hat, oberhalb 90° C. in Ag und AgF zerfällt, unter 90° stabil ist.

Auf der anderen Seite ist nicht zu verkennen, daß bei dem Birsteinschen Falle der Schluß von der gegen die Thomsonsche Regel bestehende Abweichung von $^1/_2$ Volt auf die Existenz und elektromotorische Wirksamkeit eines Subchlorides nicht zwingend ist, selbst wenn man berücksichtigt, daß im Vergleichsfalle der Elektrolyse des Eutektikums von Kochsalz und Soda eine solche Abweichung nicht besteht. Eine vollständige Sicherheit würde man gewinnen, wenn man den Temperaturgang der Gegenkraft und mit seiner Hilfe die Wärmetönung des kraftliefernden Vorganges genau feststellte. Einer solchen genauen Feststellung der Wärmetönung aus der elektromotorischen Kraft und ihrem Temperaturgange steht aber in dem von Hrn. Birstein studierten Fällen die Schwierigkeit entgegen, daß die Kräfte nicht genau reproduzierbar sind, sondern bei öfterer Wiederholung des Versuches um mehrere hundertstel Volt verschieden sich zeigen. Es handelt sich offenbar um eine Unsicherheit der Einstellung, welche dadurch bedingt ist, daß Nebenvorgänge, wie z. B. Einwirkung von Luftsauerstoff den an der Elektrode maßgeblichen umkehrbaren Vorgang bald in etwas kleinerem, bald in etwas größerem Maße störend beeinflussen. Die Folge ist, daß man bei dem Versuch, die Temperaturkoeffizienten der Gegenkräfte zu messen, auf Schwierigkeiten stößt, indem man einen durch den Temperaturfall hervorgerufenen Gang beim Rückwärtsdurchschreiten des Temperaturintervalles eventuell nicht mehr findet. Wenn die Dauerwerte innerhalb 0,1 Volt bei verschiedenen Versuchen bei gleicher Temperatur verschieden ausfallen, so sind scheinbare Temperaturgänge der Gegenkraft in demselben Betrage ohne weiteres verständlich. Soweit diese Schwierigkeiten sich durch sorgfältige Untersuchungen überwinden lassen, ist Hr. Birstein darüber weggekommen. Insbesondere hat er bei Messung gegen Ag–AgCl (fest) als Hilfselektrode die annähernde Unabhängigkeit der Gegenkraft von einem Temperaturfall von mehreren hundert Grad (bis ca. 230° C.), sowohl bei der Elektrolyse des Eutektikums von Chlornatrium und Chlorkalium, als bei der Elektrolyse des Eutektikums von Chlornatrium und Soda glaubhaft machen können. Damit gewinnt die Vorstellung von dem als Subchlorid gebundenen Zustand des Natriums bzw. des

Kaliums eine gute Stütze. Immerhin ist anzuerkennen, daß der Beweis nicht ganz so stark erscheint, wie im Falle des Bariumsubchlorides, wo die Beobachtung zweier Haltepunkte in der Kurve des zeitlichen Abfalls der Gegenkraft und die Lage dieser Haltepunkte gegen den aus der Wärmetönung berechneten Wert ein Entscheidungsmerkmal zugunsten der Subchloridannahme abgeben, das mit der chemischen Tatsache, die zugunsten des Bestehens eines Bariumsubchlorides spricht, sehr befriedigend zusammentrifft.

Folgende Tabelle von Dauerwerten ist den Birsteinschen Messungen entnommen. Das sehr umfangreiche Zahlenmaterial findet man in der Dissertation. Die gegen Kupfer gemessenen Werte zeigen sich auffällig abhängig von der Temperatur, was vielleicht damit zusammenhängt, daß das Kupfer zwei Chlorierungsstufen zu bilden vermag. Daß Kupferchlorür an der Anode angenommen ist, entspricht dem analytischen Befund nach dem Abkühlen der benutzten Zellen, der Kupferchlorür neben kleinen Mengen Chlorid ergab. Daß sowohl beim Kupferchlorür als beim Silberchlorid der Schmelzpunkt dieser Salze bei einigen Messungen überschritten war, erscheint unerheblich, da nach denselben Überlegungen, die zuvor für das Natrium angegeben wurden, die im Maximum 100° betragende Schmelzpunktsüberschreitung nur eine unerhebliche Verminderung der Kraft verschulden kann. Die Schmelzwärme des AgCl beträgt nach Lorentz 4,4 Cal, die Schmelzwärme für Cu_2Cl_2, über die mir keine Angabe bekannt ist, dürfte nicht wesentlich davon abweichen.

Wenn die Versuche des Hrn. Birstein in der Frage der Alkalimetallsubchloridbildung keine volle Entscheidung bringen, so lehren sie jedenfalls in den Alkalisalzen mehrere 100° unter ihrem Schmelzpunkte echte feste Elektrolyte kennen, bei deren Zersetzung durch den Strom Gegenkräfte auftreten, welche mit der Wärmetönung der elektrolytischen Veränderung durch die bekannten thermodynamischen Beziehungen verknüpft sind. Eine der dabei auftretenden Erscheinungen ist von selbständigem Interesse. Bei der Messung derselben polarisierten Anode in dem eutektischen Gemenge von Chlornatrium und Chlorkalium gegen Silber in festem Silberchlorid und gegen Silber in festem Silbersulfat wurde nämlich der Kraftunter-

Elektrolyt Eutektikum aus	Gemessen gegen	Anzahl der Versuche	Temp. in ° C.	Gegenkraft in Volt	Wert nach Thomsons Regel	Für die Rechnung benutzte Bildungswärme
$Na_2CO_3 + NaCl$	Nickelanode	10	400—497	3,08—3,20 [1]	2,28	$^1/_4 Na_2CO_3 + NaCl - {}^3/_4 Na_2O - {}^1/_2 NiCl_2$
„	Kupferanode	7 [3]	372—508	2,56—2,42 [2]	2,44 (2,35) [5]	„ „ — „ — CuCl [4]
„	Ag in AgCl als Hilfselektrode	13	383—518	2,44—2,63 [1]	2,64	„ „ — „ — AgCl
„	Eisenanode	1	472	2,19	2,13	„ „ — „ — $^1/_2 FeCl_2$
ClK + ClNa	Nickelanode	3	526—570	2,17—2,18	2,61	$NaCl - {}^1/_2 NiCl_2$
„	Kupferanode	3	450—540	2,15—2,30 [2]	2,71 (2,80) [5]	„ — CuCl
„	Silber in AgCl als Hilfselektrode	4	410—525	2,41—2,50	2,96	„ — AgCl
„	Silber in Ag_2SO_4 als Hilfselektrode	1	570	2,93	3,49	$^1/_2 Na_2SO_4 - {}^1/_2 Ag_2SO_4$

1) Die Kraft zeigt in dem angegebenen Temperaturintervall keine Abhängigkeit von der Temperatur. Die Werte liegen regellos verteilt.

2) Die Kraft fällt mit steigender Temperatur.

3) Zwei weitere Versuche bei 518° und 524° gaben 2,28 bzw. 2,23 Volt.

4) Berechnung für $^1/_2 CuCl_2$ statt für CuCl liefert 2,78 Volt.

5) Die Bildungswärme von CuCl wird von Thomson und Berthelot verschieden angegeben.

schied gefunden, welcher sich nach der Thomsonschen Regel aus der Reaktion

$$2\,AgCl + Na_2SO_4 \rightleftarrows Ag_2SO_4 + 2\,NaCl$$

berechnet. Auf der anderen Seite ergibt eine einfache Überlegung, daß die Kraft der Kette

$$Ag—AgCl\,(fest)—Ag_2SO_4\,(fest)—Ag\,,$$

wenn die Salze sich nicht gegenseitig in festem Zustande lösen, den Wert Null haben muß, was durch die Beobachtung bestätigt werden konnte. Die darin gelegene Besonderheit hat mich zu den im letzten Abschnitt geschilderten Untersuchungen und Überlegungen geführt, welche einen, wie ich glaube, unerwarteten Aufschluß über die zwischen festen Elektrolyten bestehenden elektrischen Kräfte gewähren.

IV. Gasketten mit festen Elektrolyten.

[Versuche in Gemeinschaft mit A. Moser[1]), G. Foster[2]), F. Fleischmann.[3])]

Die Erfahrung, daß die festen Elektrolyte sich wie die geschmolzenen oder gelösten verhielten, leitete zu dem Versuche, Gasketten mit festen Elektrolyten herzustellen. Als feste Elektrolyte wurden dabei Glas und Porzellan verwandt, die auf beiden Seiten platiniert oder vergoldet und mit Stromzuführungsdrähten aus demselben Metall wie die Belegung ausgerüstet waren. Mit solchen Porzellan- und Glaszellen ließen sich nun zunächst Gaskonzentrationsketten messen, indem auf die eine Belegung dauernd Sauerstoff oder Luft wirkte, während auf die andere Seite entweder feuchter Wasserstoff von wechselndem Wasserstoffpartialdruck und konstantem Wasserdampfpartialdruck oder Sauerstoff in wechselnder Verdünnung mit Stickstoff zur Einwirkung gelangte. Die Änderung E der elektromotorischen Kraft bei Vertauschung des Sauerstoffs mit

1) F. Haber u. A. Moser, Zeitschr. f. Elektroch. **11.** p. 593. 1905.

2) F. Haber u. G. W. Foster, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51.** p. 289. 1906.

3) F. Haber u. Fleischmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51.** p. 245. 1906. Hierzu vgl. man F. Haber, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51.** p. 356. 1906 und **57.** p. 170. 1908 sowie W. H. Patterson, Phil. Mag. (6) **13.** p. 181. 1907.

dem Partialdruck p gegen Sauerstoff mit dem Partialdruck p' ist theoretisch

$$E = \frac{RT}{4} \ln \frac{p}{p'}.$$

Für Wasserstoff von wechselndem Partialdruck ist bei konstantem Wasserdampfdruck

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{p}{p'}$$

entsprechend der Zweiwertigkeit des Wasserstoffmoleküls und der Vierwertigkeit des Sauerstoffmoleküls.

Zwei Tabellen, welche die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung zeigen, sind beigefügt.

I. Wasserstoffkonzentrationsketten.

Temp. °C.	$\frac{p_{H_2}}{p'_{H_2}}$	Elektromotorische Kraft (Volt) gef.	ber.	Elektroden	Elektrolyt
470	22,85	0,093	0,099	Pt	Glas
472	24,12	0,099	0,101	Au	"
560	47,65	0,138	0,138	Pt	"
572	24,12	0,116	0,115	Au	"
860	11,04	0,111	0,116	Pt	Porzellan
860	11,77	0,123	0,119	Au	"
1000	11,04	0,134	0,130	Pt	"
1105	8,77	0,122	0,127	Pt	"

II. Sauerstoffkonzentrationsketten.

Temp. °C.	$\frac{p_{O_2}}{p'_{O_2}}$	Elektromotorische Kraft (Volt) gef.	ber.	Elektroden	Elektrolyt
460	51,9	0,059	0,062	Pt	Glas
475	51,9	0,058	0,063	Au	"
560	49,5	0,069	0,069	Pt	"
572	51,9	0,075	0,072	Au	"
860	71,5	0,101	0,103	Pt	Porzellan
860	51,0	0,090	0,094	Au	"
1000	38,7	0,100	0,099	Pt	"

An Stelle der Konzentrationsketten kann man mit Hilfe dieser Anordnung ebensogut chemische Ketten messen, indem

man die Differenz zwischen Sauerstoff- bzw. Luftbeladung einerseits und Beladung mit feuchtem Wasserstoff andererseits feststellt.[1]) Die folgende Tabelle sei wiedergegeben, welche unter ber. die Werte enthält, die sich mit Hilfe unserer Kenntnis der Dissoziation des Wasserdampfes bei hohen Temperaturen und der spezifischen Wärmen von H_2, H_2O und O_2 berechnen, während die beobachteten Werte daneben stehen. Wie bei den Betrachtungen über die freie Energie der festen Ketten können wir die freie Energie der Gasreaktionen, die wir in den Glas- und Porzellanzellen messen, durch die Gleichung (3) darstellen, indem wir hier, wo es sich um die Bildung von Wasserdampf aus den Elementen handelt, an Stelle der Funktion $f(v)$ nicht eine Konstante, sondern eine zusammengesetzte Variable erhalten, in welche wir zwecks bequemeren Vergleiches mit der Beobachtung die Partialdrucke statt der Konzentrationen, die zunächst darin auftreten, einführen können. Wir erhalten dann

$$A = T\left(\text{const.} - R \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}\right) + Q_0 - \sigma_p' T \ln T - \sigma'' T^2 + \ldots$$

Der Partialdruck des Wasserdampfes war unter den Versuchsbedingungen für die Wasserstoff- und Sauerstoffelektrode gleich. Der aus den angewandten Partialdrucken berechnete Wert des Quotienten $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$ ist in der Tabelle bei jedem Versuche angegeben. Der Spielraum, der bei berechneten Werten gelassen ist, schreibt sich von der Unsicherheit her, welche wir hinsichtlich der Konstanten und der Werte σ_p' und σ'' noch zu verzeichnen haben. Wegen der näheren Erläuterung dieser Punkte, sowie wegen mannigfaltiger in Betracht kommender experimenteller Einzelheiten, muß auf die Originalarbeit bzw. auf die ausführlichere zusammenfassende Darstellung in meiner

1) Ich bin später darauf aufmerksam geworden, daß man bereits vor langer Zeit elektromotorische Kräfte auf den beiden Seiten eines erhitzten Glases beobachtet hat, das chemisch verschiedene Gase trennte. Aber Gaugain (Compt. rend. **37.** p. 584. 1853), der diese *rein qualitativen* Experimente beschreibt, gibt ausdrücklich an, daß *Stickstoff* und *Wasserstoff* gleich wirken, so daß jede Möglichkeit wegfällt, seine Beobachtungen in einen näheren Zusammenhang mit den meinen zu bringen.

Schrift Thermodynamics of Technical Gas-Reactions verwiesen werden.[1])

Sauerstoff—Wasserstoffketten.

Temp. °C.	$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} . p_{O_2}}$	Elektromotorische Kraft (Volt) gef.	ber.	Elektroden	Elektrolyt
460—470	0,0282	1,164	1,168 bis 1,174	Pt	Glas
473—480	0,0282	1,165	1,167 bis 1,173	Au	"
560	0,0274	1,143	1,162 bis 1,157	Pt	"
570—580	0,0321	1,151	1,151 bis 1,156	Au	"
860	0,0387	1,087	1,098 bis 1,104	Pt	Porzellan
860	0,0448	1,097	1,105 bis 1,111	Au	"
1000	0,0345	1,052	1,080 bis 1,089	Pt	"

Ich habe früher gleichzeitig mit den Herren Nernst und v. Wartenberg[2]) darauf aufmerksam gemacht, daß der thermodynamische Wert der Knallgaskette bei 25° mit dem bekannten Wert der Groveschen Kette bei dieser Temperatur nicht übereinstimmt[3]) und die bestehende Differenz von 80 Millivolt vermutungsweise auf eine Oxydation des Platins zurückgeführt. Die Erkenntnis, daß die Grovesche Kette keine reversible Knallgaskette darstellt, weil an ihrer Sauerstoffelektrode eine chemische störende Veränderung eintritt, macht den Umstand wichtig, daß wir, wie die vorstehende Tabelle lehrt, leicht mit festen Elektrolyten bei erhöhter Temperatur die thermodynamischen Werte erreichen und also reversible Wasserbildung verwirklichen können. Von besonderem Belange scheint mir zu sein, daß sich mit festem Glas als Elektrolyt auch die umkehrbare Verwandlung des CO mit O_2 zu

1) London 1908.

2) W. Nernst u. H. v. Wartenberg, Göttinger Nachr. 1905. p. 35.

3) Thermodynamik technischer Gasreaktionen, München 1905. Vgl. die Diskussion Zeitschr. f. Elektrochem. 11. p. 835. 1905.

CO_2 durchführen ließ, indem das sonst elektromotorisch unwirksame CO bei der erhöhten Temperatur sich wirksam zeigte. Die Übereinstimmung zwischen den thermodynamischen Werten und der Beobachtung bei dieser Kohlenoxydzelle geht aus folgendem Beispiel hervor:

Temperatur des siedenden Schwefels. Elektrolyt Glas.

An der Sauerstoffelektrode wirksam	An der CO-Elektrode wirksam	Elektromotorische Kraft
O_2 94,6	CO_2 97,9	ber. 1,013
N_2 5,4	CO 1,6	gef. 1,011
	N_2 0,5	

Die Berechnung ist auch hier mit Hilfe der durch Nernst und v. Wartenberg festgestellten Werte der Kohlensäuredissoziation bei höherer Temperatur erfolgt.

Es sei bemerkt, daß diese Kette, welche den Verbrennungsvorgang im Prinzip elektromotorisch realisiert, bei Temperaturen oberhalb 550° sich nicht gut einstellt. Es ist deshalb bisher die Untersuchung oberhalb des Siedepunktes des Schwefelphosphors nicht zu einem Erfolge gelangt.

V. Elektrolyse des Porzellans.
(Versuche von A. Rieff und P. Vogt).

Der Charakter des elektrolytischen Leitvermögens geht bereits bei Glas und Porzellan aus der Ausbildung dieser Kräfte auf beiden Seiten platinierten oder vergoldeten Glases hervor. Sofern ein Zweifel sein sollte, ist ihm beim Glase durch die wohlbekannte Untersuchung von Warburg[1]) der Boden entzogen worden. Das elektrolytische Leitvermögen des Porzellans haben die Herren A. Rieff und P. Vogt[2]) in meinem Institut zum Gegenstand besonderen Beweises gemacht, indem sie Rosesche Tiegel aus unglasiertem Berliner Porzellan zwischen Elektroden aus geschmolzenem Zinn bei Temperaturen zwischen 800° und 1200° C. der Elektrolyse unterwarfen und nach verschiedenen Methoden die in die kathodische

---

1) E. Warburg, l. c.

2) A. Rieff u. P. Vogt, Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**. p. 154. 1908.

Zinnmasse übergegangenen Porzellanbestandteile qualitativ und quantitativ untersuchten. Die Veränderung, welche das Porzellan bei der Elektrolyse erlitt, wurde auch direkt durch Analyse desselben festgestellt. Die umfangreichen Versuche führten zu einer so genauen Bestätigung des Faradayschen Gesetzes, wie sie nach der Natur der analytischen Aufgabe nur erwartet werden konnte. Die numerischen Ergebnisse, auf welche verwiesen sei, führen zu dem Schlusse, daß sich das Aluminiumsilikat, welches die Hauptmasse des Porzellans ausmacht, bis 900° C. wie ein nicht leitendes Lösungsmittel verhält, in welchem die Alkalisilikate in fester Lösung vorhanden sind. Die Alkalimetallionen wandern unter der Wirkung des elektrischen Stromes von der Anoden- nach der Kathodenseite und diese Wegwanderung ruft eine Verarmung der anodischen Grenzschicht an Alkalimetall hervor, welche eine große Erhöhung des Leitungswiderstandes veranlaßt. Besteht die Anode aus geschmolzenem Zinn, so bildet sich auf der Anodenseite eine Art Zinnglasur. Die kathodischen Erscheinungen lassen sich am übersichtlichsten dahin beschreiben, daß Legierungen von Zinn und Alkalimetall als Kathodenprodukte auftreten, die auf das Porzellan chemisch durch doppelte Umsetzung einwirken, so daß eine erhebliche Mannigfaltigkeit von Porzellanbestandteilen in das kathodische Zinn gelangt. Oberhalb 900° tritt anscheinend ein mit der Temperatur wachsendes Eigenleitvermögen des Aluminiumsilikates zu dem Leitvermögen der in fester Lösung befindlichen Alkalisilikate hinzu.

VI. Kräfte an der Berührungsstelle fester Elektrolyte, sowie fester Salze und ihrer gesättigten Lösungen.

[In Gemeinschaft mit R. Beutner.[1])]

Im III. Abschnitte wurde am Schlusse auf einige Beobachtungen hingewiesen, welche darauf hinleiten mußten, die zwischen festen Elektrolyten auftretenden Kräfte näher zu studieren. Die Überlegungen, zu welchen ich dadurch veranlaßt worden bin, und die Versuche, welche zu ihrer Bestätigung angestellt worden sind, erfahren zweckmäßigerweise eine Darstellung von einem Punkte aus, welcher beim ersten

1) Man vgl. R. Beutner, Dissertation Karlsruhe 1908.

Anblick mit der Sache nicht unmittelbar verknüpft erscheint, nämlich ausgehend von den Überlegungen, welche W. Nernst in einer Abhandlung über die Löslichkeit von Mischkristallen vorgetragen hat. Nernst[1]) stellt dort den Satz auf, daß jedes Ion, wie jede andere Molekülgattung, einen spezifischen Teilungskoeffizienten besitzt. In dem einfachen Falle, daß sich ein positives und ein negatives Ion zwischen zwei Phasen verteilt, und daß der Teilungskoeffizient für beide verschieden ist, müssen elektrische Ladungen zwischen den beiden Phasen auftreten. „Die bekannten Gesetze der Anordnung elektrostatischer Ladungen führen dann zu dem Endergebnis, daß sich im Innern der beiden Phasen keine freie Elektrizität befindet, oder daß mit andern Worten die Ionen in beiden Phasen in elektrisch äquivalenter Menge vorhanden sind, und daß an ihrer Berührungsstelle sich eine elektrostatische Doppelschicht ausbildet.“ Im Anschlusse daran entwickelt Nernst die Gleichungen für die Kraft an der Berührungsstelle eines Mischkristalles, gebildet aus einem binären Salze als Lösungsmittel und aus einem gleichen als gelöstem Stoffe, in Berührung mit seiner flüssigen Lösung.[2])

Diese Nernstschen Ausführungen ergeben, wenn wir sie auf die Berührungsstelle eines binären festen elektrolytisch leitenden Salzes mit seiner gesättigten Lösung anwenden,

$$E = R\,T \ln c_{\mathrm{An.}} - \mathrm{const.}_{\mathrm{An.}} \tag{1a}$$

1) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 9. p. 140. 1892.

2) Qualitativ ist die Nernstsche Vorstellung der spezifischen Teilungskoeffizienten der Ionen oft in Erörterungen über die Kräfte an der Oberfläche kolloidal in Elektrolyten verteilter Stoffe verflochten worden. Der von Leonor Michaelis (Zeitschr. f. Elektrochem. 14. p. 353. 1908) soeben unternommene Versuch einer quantitativen Behandlung ist in den zwei Hauptpunkten unrichtig. Erstens verstößt die Vorstellung, daß der Elektrolyt in Berührung mit festem Bodenkörper fortdauernd an beiden Ionen ungesättigt ist, so daß fordauernd Ionen sich lösen und undissoziiertes ausfällt, gegen den zweiten Hauptsatz. Die drei Teilungskoeffizienten der beiden Ionen und des undissoziierten Salzes bestimmen Salzgehalt, Dissoziationsgrad und Kontaktpotential der gesättigten Lösung gegen den Bodenkörper ohne solchen Widerspruch. Zweitens sind irrtümlich die Beweglichkeiten, mit denen die Ionen unter der Wirkung der angelegten Spannung von der Grenze ins Innere der Lösung bzw. umgekehrt wandern, mit der relativen Masse vertauscht, in der sie durch die Grenze treten.

und

(1 b) $$E = - R\,T \ln c_{\text{Kat.}} + \text{const.}_{\text{Kat.}},$$

wo ln den natürlichen Logarithmus, $c_{\text{An.}}$ und $c_{\text{Kat.}}$ die Konzentrationen des Anions und Kations und E das Kontaktpotential darstellt, welches in beiden Ausdrücken naturgemäß identisch ist, da beide gleichzeitig an derselben Stelle erfüllt sind. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Ionen dem Gasgrenzgesetz ($p\,v = R\,T$) folgen, und daß nur isotherme Änderungen zugelassen werden. Ferner sind die Ionen einwertig angenommen. Ist eines oder beides mehrwertig, so tritt die Wertigkeitszahl als Nenner vor den Logarithmus. Beispielsweise ist die Kraft an der Berührungsstelle festen Chlorsilbers gegen seine gesättigte Lösung

(2) $$E = R\,T \ln c_{\text{Cl}'} - \text{const.}_{b'} = - R\,T \ln c_{\text{Ag}\cdot} + \text{const.}_{b}.$$

Diese Ableitung der Ausdrücke (1) und (2) aus dem Nernstschen Satze von den spezifischen Teilungskoeffizienten der Ionen ist dem Einwand zugänglich, daß die Existenz dieser spezifischen Teilungskoeffizienten experimentell nicht sicher gestellt ist. Es wird deshalb ein anderer Ableitungsweg vorzuziehen sein, welcher nur gesicherte Voraussetzungen, nämlich den zweiten Hauptsatz und die Nernstsche Theorie der der elektromotorischen Kraft an der Einzelelektrode benutzt. Wir betrachten die Kette

$$\underset{a}{\text{Ag}-\text{AgCl (f)}}-\underset{b}{\text{AgCl (gg)}}\underset{c}{-\text{Ag}},$$

indem wir den festen Zustand mit (f), den gesättigt gelösten mit (gg) kennzeichnen. Wir setzen voraus, was weiterhin noch experimentell gezeigt wird, daß Chlorsilber in festem Zustand elektrolytisch leitet. In dieser Kette bestehen drei Unstetigkeitsstellen, die durch die Buchstaben *a*, *b* und *c* gekennzeichnet sind. Diesen drei Unstetigkeitsstellen entsprechen die Potentialdifferenzen E_a, E_b, E_c. Wir beweisen zunächst, daß diese zusammen den Wert Null ergeben, also

(3) $$E_a + E_b - E_c = 0.$$

Wenn dem nicht so wäre, so würde bei einer Verbindung der Silberelektroden ein Strom fließen und freie Energie geleistet werden, ohne daß eine freiwilligen Verlaufes fähige Verände-

rung in der Kette stattfindet. Eine einfache Überlegung ergibt, daß z. B. der Stromfluß, wenn er im Innern der Kette von rechts nach links mit positiver Richtung stattfindet, lediglich die Folge hat, daß pro 1 F an der Grenze der gesättigten Lösung bei c die Masse $(1 - m)$ g-Äq. AgCl (m = Überführungszahl des Kations) entsteht und ausfällt, während sie an der anderen Grenze, nämlich bei b, verschwindet und entweder aus dem festen zusammenhängenden Chlorsilber oder aus Anteilen dieses Salzes, welche als Bodenkörper in der gesättigten Lösung anwesend zu denken sind, durch Nachlieferung ersetzt wird. Außerdem wird 1 g-Äq. Silber von der einen zur anderen Elektrode gebracht. Das Resultat besteht also lediglich in einer Ortsverschiebung festen Chlorsilbers und festen Silbers und kann nicht die Quelle freier Energie bilden. Diese Überlegung gilt auch, wenn die gesättigte Lösung des Chlorsilbers ein gleichioniges Salz enthält, wenn sie also z. B. eine gesättigte Lösung in 0,1 n. Chlorkalium oder in 0,1 n. Silbernitrat darstellt. Nur wird in diesem Falle, weil die Ionen des zugesetzten Salzes den Stromtransport in der Lösung vermitteln, die Masse von $(1 - m)$ bzw. von m g-Äq. des zugesetzten Salzes bei c bzw. b auftreten und bei b bzw. c verschwinden. Eine solche Entmischung einer homogenen Lösung aber geschieht weder freiwillig, noch erreicht sie bei reversiblem Ablauf und beliebig großem Volumen einen endlichen Wert.

Man kann auch zur Ableitung die Überlegung benutzen, daß der Dampfdruck des Chlorsilbers über dem zusammenhängenden festen Salz und über der gesättigten Lösung, in der sich Chlorsilber als Bodenkörper befindet, identisch ist.

Nun muß die Kraft, welche an der Berührungsstelle reinen festen Chlorsilbers mit reinem Silber sitzt, notwendig bei konstanter Temperatur so lange konstant bleiben, als wir nicht der Betrachtung fremde äußere Kräfte, etwa einen veränderlichen auf das Chlorsilber wirkenden Druck zulassen. Damit folgt

$$E_a = \text{const.}_a . \tag{4}$$

Aus der bekannten osmotischen Theorie von Nernst wissen wir aber, daß für die Kraft E_c die Beziehung gilt:

$$E_c = -RT \ln c_{Ag^\cdot} + \text{const.}_c ,$$

aus welcher in Verbindung mit (4) und (3) folgt:

$$E_b = - R\,T \ln \mathrm{Ag}^{\cdot} + \mathrm{const.}_b$$

Ebenso könnten wir die andere Teilform von (1) bzw. (2) aus (3) mit Hilfe der Nernstschen Formel für die Potentialdifferenz an der Grenze einer Elektrode gegen den Elektrolyten ableiten, indem wir uns vorstellen, daß das Chlor in einer metallischen Modifikation zu Gebote stände, so daß wir es an Stelle des Silbers für die beiden Elektroden der Kette

Cl—AgCl(f)—AgCl(gg)—Cl

benutzen könnten. Es würden dann dieselben Überlegungen gelten. Auch geht diese zweite Teilform

$$E_b = + R\,T \ln c_{\mathrm{Cl}'} - \mathrm{const.}_{b'}$$

aus der ersten dadurch hervor, daß wir den Satz von van't Hoff-Reicher benutzen

$$c_{\mathrm{Cl}'} \,.\, c_{\mathrm{Ag}^{\cdot}} = K,$$

wo K das Löslichkeitsprodukt bedeutet und mit Hilfe dieses Ausdruckes die Konzentration der Silberionen durch K und durch die Konzentration der Chlorionen ausdrücken.

Es wird der besonderen Hervorhebung nicht bedürfen, daß alle diese Betrachtungen für isotherme Verhältnisse allein Geltung beanspruchen. Es geht dies mit aller Schärfe aus den Grundannahmen hervor, welche von Nernst bei der Ableitung für die Kraft E_c gemacht worden sind.

Die voranstehenden Überlegungen ziehen wir in die Form des folgenden Satzes zusammen: *Indem wir zwischen eine Metallelektrode und die gesättigte Lösung eines Salzes dieses Metalles eine Schicht desselben Salzes in fester elektrolytisch leitender Form bringen, spalten wir die Potentialdifferenz in zwei Teile, von denen der eine — isotherm konstante — an der Grenze des Metalles gegen den festen Elektrolyten, der andere — isotherm variable — an der Grenze des festen Elektrolyten gegen die gesättigte Lösung seinen Sitz hat.*

Es ist mir nicht bekannt, daß man die Kräfte an der Grenzstelle fester Salze und ihrer gesättigten Lösungen zum Gegenstand experimentellen Nachweises gemacht hätte. Solche Potentialdifferenzen treten nicht hervor, wenn wir Salz in

Lösung bringen oder durch Verdunsten abscheiden, weil das undissoziierte kräftefrei durch die Grenze fest/gesättigt gelöst verkehrt. Wir können dies auch dahin fassen, daß die Abscheidung äquivalenter Mengen Anionen und Kationen, die mit dem Auskristallisieren verbunden ist, gleichbedeutend damit ist, daß ein gleiches Quantum positiver und negativer Elektrizität die Grenze passiert, womit notwendig verknüpft ist, daß die elektrische Gesamtarbeitsleistung für den Durchgang durch die elektrostatische Doppelschicht Null wird. Diese Arbeitsleistung und mit ihr die Potentialdifferenz tritt erst in die Erscheinung, wenn entweder nur positiver oder nur negativer Strom durch die Grenze fest/gesättigt-gelöst geht, oder wenn die Doppelschicht beim Durchpressen gesättigter Lösung durch die poröse Masse des festen Salzes verschoben wird. Im letzteren Falle ist ein Strömungsstrom zu erwarten, bei welchem die zutretende Flüssigkeit das auf der Seite des Salzes und die ablaufende das auf der Seite der Lösung in der Doppelschicht bestehende Ladungsvorzeichen tragen wird.

Ich habe geglaubt, mich von dem Bestehen dieser Kräfte um der Folgerungen willen, die ich aus ihnen auf die festen Ketten ziehen wollte, überzeugen zu müssen und dazu die folgende Überlegung angestellt. Denke ich mir die folgende Kette

$$Ag—AgCl(gg, n/1\,ClK)—AgCl(f)—Ag—AgCl(f)—AgCl(gg, n/1\,AgNO_3)—Ag,$$

so muß diese Kette nach den vorgebrachten Überlegungen die Kraft Null haben und sie muß die Kraft Null behalten, wenn man das Silberstück in der Mitte entfernt, da die auf beiden Seiten desselben gegen die festen Chlorsilberschichten bestehenden Kräfte offenbar identisch sind. Folglich muß die Anordnung

$$Ag—AgCl(gg, n/1\,ClK)—AgCl(f)—AgCl(gg, n/1\,AgNO_3)—Ag \quad (5)$$

die Kraft Null haben, solange das mittlere Stück festen Chlorsilbers die beiden Lösungen trennt. Sobald aber diese trennende Schicht durchbrochen wird, muß die Kraft den wohlbekannten und von Null erheblich verschiedenen Wert der Konzentrationskette

$$Ag—AgCl(gg, n/1\,ClK)—AgCl(gg, n/1\,AgNO_3)—Ag$$

annehmen. Andererseits müssen wir voraussehen, daß wir diesen Wert der Konzentrationskette ohne Durchbrechung der trennenden Chlorsilberschicht finden, wenn wir die folgende Anordnung wählen

(6) $\left\{\begin{array}{l}\text{Ag—AgCl(gg, n/1 ClK)—AgCl(f)—AgCl(gg, n/1 AgNO}_3\text{)—} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\text{AgCl(gg, n/1 ClK)—Ag},\end{array}\right.$

oder

Ag—AgCl(gg, n/1 $AgNO_3$)—AgCl(gg, n/1 ClK)—AgCl(f)—
AgCl(gg, n/1 $AgNO_3$)—Ag,

während eine Durchbrechung der festen Chlorsilberschicht in diesem Falle die Kraft Null ergeben wird. In allgemeiner Fassung lassen sich diese Überlegungen folgendermaßen geben: Zwei isotherme gesättigte Lösungen des Salzes MS im gleichen Lösungsmittel, deren Konzentration an $M^{\cdot}$ und S' Ionen durch Zusatz gleichioniger Salze (MS_1 bzw. $M_1 S$) ungleich gemacht ist, weisen an der Berührungsstelle nur die kleinen vom Beweglichkeitsunterschied der Ionen herrührenden Kräfte auf. *Trennen wir aber diese beiden gesättigten Lösungen durch eine Schicht des elektrolytisch leitenden festen Salzes MS in wasserundurchlässiger Form, so nehmen sie dieselbe Potentialdifferenz*

$$E = RT \ln \frac{c'_{M^{\cdot}}}{c''_{M^{\cdot}}} = RT \ln \frac{c''_{S'}}{c'_{S'}}$$

(bei mehrwertigen Ionen tritt die Wertigkeitszahl als Nenner vor den Logarithmus) an, als wenn wir sie durch eine Schicht des Metalls M oder durch eine Schicht des als Elektrodensubstanz gedachten Säurerestes S getrennt hätten.[1])

1) Es sei hier der Nernst-Riesenfeldschen Konzentrationsketten gedacht (Drudes Annalen 8. p. 606 1902), welche nach folgendem Schema gebaut sind:

El | Elektrolyt c_1 in L_1 | Elektrolyt in L_2 | Elektrolyt c_2 in L_1 | El
Grenzfl. 1 Grenzfl. 2

Im Lösungsmittel L_2 stellt sich zufolge des Verteilungsgleichgewichts an beiden Grenzflächen eine ungleiche Salzkonzentration her. Denkt man sich die Endelektroden in diese Grenzschichten des Lösungsmittels L_2 getaucht, so daß sie sich ganz darin statt in L_1 befinden, so hat man eine gewöhnliche Konzentrationskette im Lösungsmittel L_2 vor sich, deren Kraft sich beim Werte n_2 der Überführungszahl in L_2 und bei den

Im Falle des Chlorsilbers ist es vergleichsweise leicht, zusammenhängende Schichten durch Schmelzen und Erstarren zu erhalten, welche so rißfrei sind, daß sie kein Wasser hindurchlassen. Es wurde z. B. so verfahren, daß Chlorsilber in einem V-förmigen Glasrohre in einem Chlorstrome eingeschmolzen wurde und darin unter Chlorgas erstarrte. Dann wurde in den einen Schenkel 0,01 n. Silbernitratlösung gegeben, in welcher Sättigung an Chlorsilber durch eine Spur Chlorkalium bewirkt war, während in den anderen Schenkel mit Chlorsilber gesättigte halbnormale Chlorkaliumlösung gefüllt wurde. Das Leitvermögen der Anordnung reichte aus, um mit Hilfe eingesenkter Silberdrähte schon bei gewöhnlicher Temperatur am Binantenelektrometer gut meßbare Effekte zu erhalten. Um zufällige Ungleichheiten zu beseitigen, wurde die Kette zunächst kurz geschlossen und dann längere Zeit beobachtet. Die Kraft betrug 0,01 Volt, war also praktisch gleich Null, wie es die im voranstehenden entwickelte Theorie verlangt.

Die beim Durchbruch der Chlorsilberschicht zu gewärtigende Kraft der gewöhnlichen Konzentrationskette von 0,44 Volt wurde andererseits mit großer Annäherung bei verschiedenen Versuchen unabsichtlich gefunden, wenn es zufällig nicht gelungen war, das Chlorsilber als zusammenhängende, das Rohr völlig

Werten π_1 und π_2 der Dampfdrucke des gelösten Elektrolyten links von Grenzfläche 1 und rechts von Grenzfläche 2 ohne weiteres gleich dem Riesenfeldschen Wert

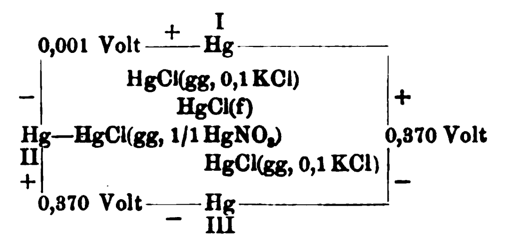
$$A = (1 - n_2) \frac{RT}{m} \ln \frac{\pi_1}{\pi_2}$$

ergibt, wenn man bedenkt, daß beim Bestehen des Verteilungsgleichgewichts die Dampfdrucke des gelösten rechts und links von jeder der beiden Grenzflächen gleich sein müssen.

Mit Hilfe des Satzes, daß zwei gleiche Elektroden in zwei im Verteilungsgleichgewicht stehenden isothermen Lösungen eines und desselben Salzes die Kraft Null gegeneinander haben folgt das von Riesenfeld auf anderem Wege gewonnene Resultat, daß dieselbe Formel die Kraft darstellt, wenn die Elektroden in L_1 tauchen. Man sieht, daß diese Ketten von den oben im Texte behandelten prinzipiell verschieden sind, obgleich sie mit ihnen den Umstand gemeinsam haben, daß die beiden wässrigen Lösungen durch ein verschiedenes Medium getrennt sind. Denn sie beruhen auf der Gehaltsungleichheit der Grenzschichten des Zwischenmediums L_2, während diese Ungleichheit bei den im Text beschriebenen Ketten nicht vorhanden ist.

erfüllende Masse zu erhalten. Auch davon habe ich mich überzeugt, daß, wenn bei einem Exemplare die Chlorsilberzwischenschicht völlig rißfrei ausgefallen und deswegen die Kraft der Kette (5) der Erwartung gemäß gleich Null (bzw. in Rücksicht auf geringe Zufälligkeitsunterschiede, die sich bei diesen Ketten nicht so leicht völlig vermeiden lassen wie bei Ketten, die nur gutleitende Lösungen und Metalle verwenden, annähernd gleich Null) war, Zuschaltung von AgCl(gg, n/1 ClK), also Herstellung der Kette (6), die erwartete Kraft der Konzentrationkette annähernd genau (0,41 Volt) wieder erscheinen ließ.

Bei anderen Salzen ist es nicht leicht, die zusammenhängenden rißfreien Schichten durch Schmelzen und Erstarrenlassen zu erhalten. Deshalb wurde z. B. für die Verwendung von Kalomel und von Kalkhydrat der Weg beschritten, daß Pastillen aus diesen Stoffen unter hohem Drucke gepreßt und diese Pastillen dann mit einem Gemisch von Vaselin und Paraffin getränkt wurden, wodurch sie wasserundurchlässig werden, ohne das Leitvermögen einzubüßen, welches sie zuvor durch Pressung erworben haben. Kittet man solch eine Kalomelpastille mit Paraffin an das Ende eines Glasrohres, welches man danach mit HgCl(gg, 1/1 n $HgNO_3$) füllt, und senkt man das Rohr in ein Gefäß, welches mit HgCl(gg, 0,1 n KCl) gefüllt ist, so hat man eineAnordnung vor sich, die mit Hilfe zweier Quecksilberelektroden, ebenso wie die Kette (5) mit Hilfe zweier Silberelektroden, bei gewöhnlicher Temperatur gemessen werden kann. Vor der Messung muß man durch Ankratzen der Pastille (mit einem Stück Quarz) auf beiden Seiten dafür sorgen, daß sie eine benetzbare Oberfläche gegen die angrenzenden Flüssigkeitsschichten gewinnt. Folgende Messungen seien angeführt:



Diese Werte wurden mit Hilfe der aus dem vorstehenden Schema ersichtlichen Elektroden I, II, III wiederholt hinter-

einander ohne Veränderung der Kette gemessen. Die Kräfte zwischen II und III und zwischen I und III sollten theoretisch gleich, die Kraft zwischen I und II sollte Null sein. Wie man sieht, trifft dies mit einer Annäherung zu, welche wir im Hinblick auf die mit der Messung dieser Zellen verbundene experimentelle Schwierigkeit wohl als vorzüglich bezeichnen dürfen.

Als ein weiteres Beispiel sei die Anordnung genannt

$$Ca(OH)_2(gg, 0{,}1\,CaCl_2) - Ca(OH)_2(f) - Ca(OH)_2(gg, 0{,}1\,n\,KOH) - CaCl_2(0{,}1\,n).$$

Mit Hilfe zweier in die Endlösungen dieser Kombination gesenkten Dezinormalelektroden fand sich die Kraft von 0,054 Volt in befriedigender Übereinstimmung mit dem aus den Konzentrationen der Kalkionen rechts und links von der Kalkpastille theoretisch berechenbaren Betrage.

Es sei noch angemerkt, daß sich durch vielfache Hintereinanderschaltung solcher Kombinationen aus Lösungen und festen Salzen mit nur zwei Endelektroden beliebig hohe Kräfte erreichen lassen müssen. Diese Folgerung tritt bei „festen" Ketten im folgenden erneut auf, wo sie experimentell geprüft worden ist und deshalb ausführlicher geschildert wird.

Die Betrachtung der voranstehenden Ketten würde nicht in den Zusammenhang dieser Arbeit gehören, wenn sich nicht gerade an sie die Möglichkeit knüpfte, zu den Kräften theoretisch überzugehen, welche zwischen festen Elektrolyten ihren Sitz haben. Dabei wollen wir zunächst Löslichkeit im festen Zustand (Mischkristallbildung) für ausgeschlossen ansehen. Um den Übergang zu vollziehen, denken wir uns eine Lösung gesättigt an Silbersulfat und gleichzeitig an Silberchlorid. In diese Lösung tauchen wir ein Stück festen Chlorsilbers so ein, daß ein Teil außerhalb der Lösung und unbenetzt bleibt. Dasselbe machen wir mit einem Stück festen Silbersulfates. Thermodynamisch haben wir ein stabiles System vor uns, nämlich die gemeinsame gesättigte Lösung zweier Salze, die nicht miteinander zu reagieren und nach unserer Voraussetzung nicht Mischkristalle zu bilden vermögen. Nach den früheren Ausführungen sitzen an der Berührungsstelle der Salze gegen die gesättigte Lösung die Kräfte

$$E_b = -RT \ln C_{Ag^\cdot} + \mathrm{const}_b$$

bzw.

$$E_{b'} = -RT \ln C_{Ag^{\cdot}} + \text{const.}_{b'},$$

so daß ihre Differenz beträgt

$$E_b - E_{b'} = \text{const.}_b - \text{const.}_{b'}.$$

Wir denken uns nun die herausragenden Enden der beiden Salzstücke miteinander in Berührung gebracht, was ohne endlichen Arbeitsaufwand möglich ist. Gibt man zu, daß dadurch das thermodynamische Gleichgewicht nicht gestört wird, so folgt alsbald, daß an der Berührungsstelle der beiden festen Salze eine Kraft auftreten muß, welche der Differenz $E_b - E_{b'}$ entgegengesetzt gleich ist. Denn anderenfalls würde durch die Berührung Stromfluß auftreten, und es könnte Arbeit gewonnen werden. Wir erhalten also, indem wir diese an der Grenze der beiden festen Salze bestehende Kraft mit E_{ff} bezeichnen

$$E_{ff} = E_b - E_{b'}. \tag{7}$$

Diese Folgerung können wir prüfen, indem wir die feste Kette aufbauen

$$\underset{a}{\text{Ag}-}\text{AgCl(f)}\underset{b}{-}\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{(f)}\underset{c}{-}\text{Ag}. \tag{8}$$

Für diese Kette läßt sich mit Hilfe der früheren Überlegungen, wie alsbald näher gezeigt wird, beweisen, daß die Differenz der Kräfte, welche an den beiden Stellen a und c ihren Sitz haben, dem Werte $E_b - E_{b'}$ in (7) gleich sein muß und mit Hilfe von (7) ergibt sich daraus, daß die Kette (8) den Wert Null der elektromotorischen Kraft besitzt. Derselbe Schluß ergibt sich aber auch unabhängig von den bisher vorgebrachten Überlegungen aus einer thermodynamischen Betrachtung. Die beiden Überlegungen, die sich stützen, sind folgende.

Erstens folgt aus der Betrachtung der Kette

$$\underset{1\ a}{\text{Ag}-}\left\{\begin{matrix}\text{AgCl(gg)}\\ \text{Ag}_2\text{SO}_4\text{(gg)}\end{matrix}\right\}\underset{b}{-}\text{AgCl(f)}\underset{c}{-}\underset{2}{\text{Ag}}\underset{c'}{-}\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{(f)}\underset{b'}{-}\left\{\begin{matrix}\text{AgCl(gg)}\\ \text{Ag}_2\text{SO}_4\text{(gg)}\end{matrix}\right\}\underset{a'\ 3}{-\text{Ag}} \tag{9}$$

an der Hand früherer Ausführungen, daß zwischen den Silberstücken 1 und 2 ebenso wie zwischen den Silberstücken 2 und 3 und somit zwischen 1 und 3 die Kraft Null ist. Sodann

leuchtet unmittelbar ein, daß die Kräfte bei a und a' identisch sind und sich wegheben. Mithin ist die Kraftdifferenz an den Stellen b und b' entgegengesetzt gleich der Kraftdifferenz an den Stellen c und c'. Die Kraftdifferenz an den Stellen c und c' ist aber identisch mit derjenigen, welche in der Kette (8) an den Stellen a und c sitzt, für welche wir damit den Wert $E_b - E_{b'}$ gewinnen. Damit aber erhalten wir aus (7) den Wert Null für die Gesamtkraft der Kette (8). Diese Überlegung besagt, daß in der Kette (9) die Gesamtkraft den Wert Null behält, wenn wir das Silberstück 2 entfernen, und die festen Salze in unmittelbare Berührung setzen, indem an der dadurch neu geschaffenen Berührungsstelle dieselbe Kraft sitzt, welche zuvor, verteilt auf die beiden Seiten des Silberbleches. das die Salze trennte, in der Kette vorhanden war.

Andererseits überlegen wir, daß beim Stromflusse durch die Kette (8) weder die Menge des Chlorsilbers, noch die Menge des Silbersulfates sich zu ändern vermag, sondern daß in ihr lediglich eine Übertragung des Metalles vom einen zum anderen Pol stattfinden kann, welche als reine Ortsverschiebung ohne Arbeitsleistung oder -gewinn möglich ist. Damit ist der Nullwert dieser Kraft unabhängig abgeleitet.

Wir haben damit das Spannungsgesetz für feste Elektrolyte bewiesen.

Die Zusammenfassung dieser Überlegungen führt zu dem Schlusse, daß an der Berührungsstelle zweier fester elektrolytisch leitender Salze desselben Metalles, welche bei der Auflösung dasselbe Kation geben, eine elektromotorische Kraft sitzt, die der Differenz der Kräfte gleich ist, welche festes Metall gegen diese seine beiden Verbindungen bei derselben Temperatur aufweist. *Insofern die Kraft, welche an der Berührungsstelle festen Metalles gegen ein festes elektrolytisch leitendes Salz dieses Metalles sitzt, von der chemischen Verschiedenheit des Metalles im freien festen Zustande und im festen gebundenen Zustande herrührt, können wir die Kraft an der Grenze zweier festen Salze auf den Bindungsunterschied des Metalles an dem einen und anderen Säurerest (Unterschied der Affinität) zurückführen.*

Es wurde früher ausgeführt, daß die Kraft an der Grenzstelle der gesättigten Lösung gegen das Salz die Auffassung

des festen Salzes im Falle des Chlorsilbers als Silberelektrode oder als Chlorelektrode erlaubte. Die voranstehenden Schlüsse wurden mit Hilfe der Auffassung als Silberelektrode abgeleitet. Benutzen wir die Auffassung als Chlorelektrode, so gewinnen wir hinsichtlich zweier elektrolytisch leitender Salze mit demselben Säurerest, die bei der Auflösung dasselbe Anion liefern, dasselbe Resultat. *Wir schließen, daß an ihrer Berührungsstelle eine elektromotorische Kraft sitzt, welche vom Bindungsunterschied des Säurerestes an das eine oder andere Metall herrührt, und der Differenz der Kräfte gleich ist, welche der als Elektrodensubstanz gedachte Säurerest gegen das eine und andere feste Salz betätigen würde.*

Wir haben bisher Löslichkeit im festen Zustande, also Mischkristallbildung, ausgeschlossen. Die Thermodynamik fordert nun, daß alle Stoffe ineinander mindestens unendlich wenig löslich sind. Denken wir, daß die beiden Salze nur praktisch ineinander unlöslich sind, so erscheint die feste Kette (8) in einem neuen Lichte. Wenn nämlich AgCl(f) jene verschwindende Menge Ag_2SO_4(f) enthält, welche Sättigung bei praktischer Unlöslichkeit herbeiführt, und umgekehrt Ag_2SO_4(f) jene zur Sättigung erforderliche verschwindende Menge AgCl(f), so folgt alsbald, daß der Gesamtdampfdruck und die Partialdampfdrucke von AgCl(f) und Ag_2SO_4(f) sowohl über der einen als über der anderen Salzmasse gleich sind.[1]) Dies ist offenbar derselbe thermodynamische Schluß, mit dem wir folgern, daß für Äther gesättigt an Wasser, in Berührung mit Wasser gesättigt an Äther, der Gesamtdruck und die Partialdrucke identisch sind. Aus der Gleichheit der Drucke folgt der Nullwert der Kraft der Kette (8). Aber es folgt daraus nicht die Gleichheit der Kräfte an den beiden Stellen *a* und *c* in dieser Kette. Für den Grenzfall unendlich kleiner gegenseitiger

1) Diese Partialdampfdrucke sind selbstverständlich von *endlicher* Größe zu denken. Ich möchte darauf aufmerksam machen, daß man für Ketten vom Typus Ag—AgCl(f)—AgCl(gg)—Ag einen endlichen Dampfdruck des Wassers über AgCl(f) und eine unendlich kleine Löslichkeit von Wasser in AgCl(f) anzunehmen befugt ist, womit die Möglichkeit entfällt, gegen die zuvor vorgebrachten Ableitungen etwa die Abegg-Johnsonschen Resultate (Zeitschr. f. physik. Chem. **61**. p. 455. 1908) geltend zu machen.

Löslichkeit folgt im Gegenteil, daß die Kräfte bei *a* und *c* und folglich bei *b* ebenso groß sind wie bei Unmischbarkeit, da ein unendlich kleiner Zusatz von AgCl zum Ag_2SO_4 und umgekehrt keine endliche Veränderung des endlichen Kraftunterschiedes bewirken kann. Um zu endlichen Löslichkeiten überzugehen, denken wir die beiden Salze AgCl und Ag_2SO_4 in festem Zustande so dissoziiert, daß die an den Grenzen *a* und *c* sitzenden Kräfte nach der Nernstschen Formel durch die Konzentrationen der Silberionen in den beiden Salzen und die Lösungstension des Silbers ausgedrückt werden. Ob diese Dissoziation wirklich besteht, oder ob nur eine entsprechende Dissoziationsfähigkeit vorliegt, ist unerheblich. Doch gewinnt die Darstellung an Einfachheit, wenn wir wirkliches Bestehen der Dissoziation annehmen. Eine solche Dissoziation kann dann durch den Zutritt des anderen Salzes in fester Lösung nur unter der Bedingung merklich modifiziert werden, daß die Silberionen, welche dem als fester Lösungsbestandteil zutretenden Salze entstammen, einen merklichen Bruchteil der vorhandenen bilden, so daß die Anzahl der Ionen sich durch Massenwirkung erheblich ändert. So lange die gegenseitige Löslichkeit *unter dieser endlichen Grenze* bleibt, kann die Kraft an den Elektroden bei *a* und *c* sich nicht erheblich dadurch ändern, daß wir AgCl gesättigt an Ag_2SO_4 und Ag_2SO_4 gesättigt an AgCl verwenden. Sie kann also, wenn sie bei Verwendung reiner Stoffe merklich verschieden war, nicht gleich werden und folglich kann die Kraft bei *b* dadurch nicht verschwinden.

Wir bezeichnen den Zusammensetzungsunterschied von AgCl gesättigt an Ag_2SO_4 und von Ag_2SO_4 gesättigt an AgCl als Mischungslücke. Denken wir die Mischungslücke isotherm immer kleiner und kleiner werdend und stets an der einen Silberelektrode bei *a* in der festen Kette (8) die gesättigte feste Lösung von AgCl in Ag_2SO_4 und an der andern bei *c* die gesättigte feste Lösung von Ag_2SO_4 in AgCl, so müssen notwendig die Kräfte bei *a* und bei *c* gleich werden, wenn die Mischungslücke und damit der Unterschied zwischen den beiden Elektrodensystemen verschwindet. Gleichzeitig wird dann die Kraft bei *b* Null.

Wir gewinnen damit die Vorstellung der elektromotorischen

Bedeutung der Mischungslücke, die wir noch durch folgende Betrachtung verdeutlichen. Wir denken uns eine Kette

$$\mathrm{Ag} - \underset{a}{} \left\{ \begin{matrix} \mathrm{AgCl}\ (\alpha) \\ \mathrm{Ag_2SO_4}(1-\alpha) \end{matrix} \right\} \underset{b}{-} \left\{ \begin{matrix} \mathrm{Ag_2SO_4}(\beta) \\ \mathrm{AgCl}\ (1-\beta) \end{matrix} \right\} \underset{c}{-} \mathrm{Ag}$$

in der alle Stoffe fest sind und die beiden Salzschichten je eine einheitliche Phase (Mischkristall) bilden, deren Zusammensetzung durch die Verhältnisse α und $1-\alpha$ bzw. β und $1-\beta$ definiert ist. Wir nehmen zunächst an, daß die Mischungsreihe lückenlos ist, dann haben wir eine Helmholtz-Nernstsche Kette, deren Kraft wir aus dem Dampfdruckunterschied der Salze links und rechts oder aus den osmotischen Drucken der Silberionen in Verbindung mit den Überführungszahlen berechnen können. Wir nehmen jetzt statt dessen an, daß die beiden Salzsysteme die Zusammensetzung der Grenzgemische darstellen, welche an den beiden Seiten der endlichen Mischungslücke stehen. Dann sind die Partialdampfdrucke über ihnen gleich und die Gesamtkraft der Kette Null. Dieser Nullwert wird aber nicht durch Gleichheit der Kräfte bei a und c und den Nullwert bei b, sondern dadurch zustandekommen, daß die Kraft bei b der Differenz der Kräfte bei a und c entgegengesetzt gleich ist. Denke ich mir die Mischungslücke isotherm veränderlich, so wird die Kraft bei b als Funktion dieser Veränderung darzustellen sein. Ich habe aber bisher keine Überlegung gefunden, welche eine sichere Angabe des Ganges dieser Funktion erlaubte.

Bei der voranstehenden Überlegung ist angenommen, daß innerhalb der einzelnen festen Phasen keine Unterschiede der Konzentration vorhanden sind. Diese Voraussetzung wird im allgemeinen nicht erfüllt sein, wenn wir zwei feste Elektrolyte, die Mischkristalle bilden können, miteinander in Gestalt der reinen Verbindungen in Kontakt bringen, denn in diesem Falle wird sich alsbald an der Berührungsfläche gegenseitige Sättigung einstellen, während die im festen Zustande besonders große Trägheit der Diffusion eine entsprechende Veränderung der tieferen Schichten nicht rasch zustande kommen lassen wird. Denken wir uns ein festes Salz MS, in welchem ein anderes MS' löslich ist, in der folgenden Anordnung als Elektrolyt benutzt

$$M - MS - MS \text{ gesättigt an } MS' - M,$$

so werden zwischen den Elektroden Kräfte auftreten, welche ganz analog denen sind, die wir zwischen zwei Wasserstoffelektroden beobachten, von denen die eine in Wasser oder verdünnte Säure, die andere in konzentriertere Säure taucht. Diese Kräfte werden aus den Dampfdrucken und den Überführungszahlen, sofern diese Größen experimentell zugänglich sind, berechnet werden können. Für die im Fortgang dieser Mitteilung behandelten Ketten besitzen diese Kräfte nur die Bedeutung sekundärer Störungen. Sie werden mit sich bringen, daß in der Anordnung

$$\underset{a}{M - MS} \underset{b}{-} \underset{c}{MS' - M}$$

die Gesamtkraft nicht genau Null ist, sofern die in reiner Form verwendeten Stoffe MS und MS' sich an der Berührungsfläche gegenseitig lösen, da dann E_b nicht gleich sondern $\gtreqless E_a - E_c$ sein wird. Entsprechende Verhältnisse werden bei den im folgenden beschriebenen Ketten mit mindestens vier festen Salzen an jeder Berührungsstelle zweier Salze denkbar sein. Die Beobachtung, welche im allgemeinen gute Annäherung an die Thomsonsche Regel ergibt, läßt schließen, daß die Mischkristallbildung an den Grenzflächen im allgemeinen eine untergeordnete Rolle spielt. Übrigens sind diese Überlegungen mit geringer Modifikation auch für die Ketten zu beachten, deren wesentlicher Teil die Anordnung ist

$$MS(\text{gg, n/1 } MS') - MS(\text{f}) - MS(\text{gg, n/1 } M'S)\,.$$

Indem MS(f) etwa mit MS' oder mit MS' auf der einen und mit $M'S$ auf der anderen Seite Mischkristalle bildet, kommt eine Verschiedenheit innerhalb der Phase MS(f) zustande. Es lagern sich dann über die zuvor bei der Besprechung dieser Ketten dargelegten Kräfte die Nernst-Riesenfeldschen Kräfte über, die wir anmerkungsweise erwähnt haben. Die mitgeteilten Beispiele lassen erkennen, daß wir auch hier im allgemeinen von dieser Verwickelung werden absehen dürfen.

Da die Löslichkeit Temperaturfunktion ist, so werden, wie noch angemerkt sei, diese sekundären Einflüsse bei verschiedenen Temperaturen ungleich ausgebildet sein.

Ich möchte nicht versäumen, hinzuzufügen, daß außer Mischkristallbildung auch Doppelsalzbildung zwischen Salzen

möglich und oft genug beobachtet ist. In diesem Falle bildet das Doppelsalz ein neues selbständiges Individuum, welches als selbständiges Salz zu behandeln ist.

Kehren wir nach diesem Exkurs zu dem Gange unserer früheren Überlegung zurück, so erkennen wir, daß wir die Möglichkeit gewonnen haben, Ketten aus festen Salzen aufzubauen, in denen sich die freie Energie chemischer Reaktionen ***ohne Mitwirkung an den Elektroden sitzender Kräfte*** betätigt. Ein Beispiel einer solchen Anordnung liefert die Zusammenstellung

$$\underset{a}{Ag—}\underset{b}{AgCl(f)—}\underset{c}{NaCl(f)—}\underset{d}{Na_2SO_4(f)—}\underset{e}{Ag_2SO_4(f)—}\underset{f}{AgCl(f)—}Ag.$$

Die an den Stellen *a* und *f* lokalisierten Kräfte heben sich offenbar hinweg. Hinsichtlich der vier anderen Kräfte erhalten wir durch Einzeldarstellung und Zusammenfassung folgendes Resultat:

	Vorgang	Kraft
1.	$Cl_{geb.\ an\ Ag} \rightleftarrows Cl_{geb.\ an\ Na}$	E_b
2.	$Na_{geb.\ an\ Cl} \rightleftarrows Na_{geb.\ an\ SO_4}$	E_c
3.	$SO_{4\,geb.\ an\ Na} \leftrightarrows SO_{4\,geb.\ an\ Ag}$	E_d
4.	$Ag_{geb.\ an\ SO_4} \leftrightarrows Ag_{geb.\ an\ Cl}$	E_e

$$ClAg + {}^1/_2Na_2SO_4 \rightleftarrows {}^1/_2Ag_2SO_4 + NaCl$$ Kraft der Kette

(Verbindungslinien 1, 2, 3 im Schema)

Greifen wir nun hier auf den Satz zurück, daß beim Umsatz fester Stoffe mit festen Stoffen zu festen Stoffen Wärme und Arbeit nicht weit abweichen, so gelangen wir zu dem Schlusse, daß die Kraft solcher Ketten sich mit Annäherung aus der Thomsonschen Regel wird berechnen lassen. Setzen wir diesen Zusammenhang zunächst voraus, so können wir die Auswahl passender Kombinationen von Metallsalzen auf Grund einer Tabelle der Wärmetönungen leicht treffen. Eine solche Tabelle für die Sulfate und Chloride ist im folgenden nach der Zusammenstellung bei Landolt-Börnstein-Meyerhoffer gegeben:

Für 2 Äquiv.	Sulfat in Cal	Chlorid in Cal	Differenz in Cal
Lithium	334	188	146
Natrium	328	195	133
Kalium	344	211	133
Calcium	318	169	149
Strontium	330	184	146
Barium	340	196	144
Magnesium	302	151	151
Zink	230	97	133
Cadmium	222	93	129
Mangan	250	112	138
Ferro		82	
Cupri	182	51	131
Cupro		64	
Silber	167	59	108
Mercuro	175	62	113
Mercuri	165	53	112
Thallo	221	89	132
Blei	216	82	134

Greifen wir irgend zwei Paare aus dieser Tabelle heraus, so gibt uns der Unterschied der in der letzten Kolumne angeführten Zahlen die Wärmetönung der zwischen diesen beiden Salzpaaren ablaufenden Reaktion. Den größten Wert erhalten wir, wenn wir das Paar Magnesiumsulfat/Magnesiumchlorid mit dem Paare Silbersulfat/Silberchlorid kombinieren. Dem ersten Paar entspricht der Wert 151 000 g-cal, dem zweiten der Wert 108 000 g-cal, so daß dem Umsatz beider Paare, d. h. der Reaktion

$$Ag_2SO_4 + MgCl_2 = 2\,AgCl + MgSO_4$$

die Wärmetönung 151 000 — 108 000 = 43 000 g-cal, und folglich nach der Thomsonschen Regel die Kraft von rund 0,9 Volt entspricht. Bei den meisten Kombinationen ist die Kraft, wie man an der Hand der Tabelle durch leichte Rechnung feststellt, recht klein und diejenigen Salze, welche die erheblichen Kräfte geben, sind wegen ihrer chemischen Eigenschaften vielfach unbequem zu behandeln.

Statt von den Bildungswärmen können wir auch von den Lösungswärmen ausgehen, indem wir erwägen, daß in unendlich verdünnter und darum völlig dissoziierter Lösung die Systeme $Ag_2SO_4 + MgCl_2$ und $2\,AgCl + MgSO_4$ völlig identisch sind, indem sie sich aus denselben freien Ionen $Ag^{\cdot}$, SO_4'', $Mg^{\cdot\cdot}$, Cl' zusammensetzen. Die Wärmetönung der festen

Reaktion muß also gleich sein der Wärme, welche man erhält, wenn man die Lösungswärmen von Ag_2SO_4 und von $MgCl_2$ zu den Fällungswärmen von $2AgCl$ und von $MgSO_4$ addiert. Die entsprechenden Werte sind nach der Literatur

Ag_2SO_4	− 4,5	Lösungswärmen
$MgCl_2$	+ 35,9	
$2AgCl$	+ 31,8	Fällungswärmen, d. h. negativ genommene Lösungswärmen
$MgSO_4$	− 20	
	43,2 cal	

Die Wärmetönung der festen Reaktion, die wir messen, ist also der Unterschied der Lösungswärmen der festen Reaktionsteilnehmer.

Es ist auch möglich aus den Lösungsverhältnissen die Kräfte der in Rede stehenden festen Ketten zu berechnen. Denken wir uns eine äußerst verdünnte Lösung (Grenzlösung), welche die vier freien (einwertigen) Ionen $M^{\cdot} - M_1^{\cdot} - S' - S_1'$, in gleicher Konzentration enthält, während die undissoziierten Anteile der vier Salze $MS - MS_1 - M_1S - M_1S_1$ wegen der praktisch vollständigen Dissoziation vernachlässigt werden können, so vermögen wir auf zwei isotherm reversibeln Wegen von dem festen Salzpaar $MS + M_1S_1$ zu dieser Grenzlösung überzugehen. Entweder lösen wir je 1 Mol. MS und M_1S_1 in ihren respektiven gesättigten Lösungen und lassen dann je 1 Mol. aus jeder der gesättigten Lösungen in die Grenzlösung übergehen oder wir vollziehen erst den Umsatz zu M_1S und MS_1 in der festen Kette und verfahren dann ebenso mit M_1S und MS_1 wie zuvor für MS und M_1S_1 angegeben. Damit ergibt sich die freie Energie der festen Kette gleich dem Ausdrucke $A_{MS} + A_{M_1S_1} - A_{MS_1} - A_{M_1S}$, wo A die osmotische Arbeit bedeutet, die wir aus der reversibeln Übertragung des als Index beigesetzten Moles in die Grenzlösung isotherm gewinnen. Gehorchen die Ionen dem Gasgesetz ($pv = RT$) und sind α', α'', α''', α'''' die Dissoziationsgrade der gesättigten Lösungen. so betragen jene Arbeiten

$$A_{MS} + A_{M_1S_1} - A_{MS_1} - A_{M_1S} = 2RT\ln\frac{\alpha' C_{MS}\cdot\alpha'' C_{M_1S_1}}{\alpha''' C_{M_1S}\cdot\alpha'''' C_{MS_1}}.$$

Dabei ist C_{MS} die Konzentration der gesättigten Lösung an dem Salz MS.

Auch die Kraft an der Berührungstelle zweier fester Elektrolyte *MS* und *MS'* ist osmotisch darstellbar, wie am Beispiel der folgenden Kette gezeigt sei:

$$\underset{a}{Ag-AgCl(gg)}-\underset{b}{}AgCl(f)-\underset{c}{}Ag_2SO_4(f)-\underset{d}{}Ag_2SO_4(gg)-\underset{e}{}Ag\,.$$

Wir setzen zur gesättigten Chlorsilberlösung solange Chloride oder Silbersalze, bis die Kraft bei *b* verschwindet. Ebenso setzen wir zur gesättigten Silbersulfatlösung solange Sulfate oder Silbersalze, bis die Kraft bei *d* verschwindet. Dann ist die Kraft bei *c* gleich der Differenz der Kräfte bei *a* und *e*. Diese Differenz aber ist nach der Nernstschen Theorie der Einzelpotentiale ohne weiteres osmotisch auszudrücken.

Es wurde zunächst untersucht:

$$2\,LiCl + CdSO_4 = Li_2SO_4 + CdCl_2\,.$$

Für diese Anordnung finden wir aus der Tabelle den Wert der Wärmetönung 146 000 — 129 000 = 17 000 g-cal, entsprechend 0,37 Volt nach der Thomsonschen Regel. Ferner wurde studiert

$$Ag_2SO_4 + 2\,ClNa = Na_2SO_4 + 2\,AgCl.$$

Für diese Anordnung folgt aus der Tabelle der Wert der Wärmetönung zu 25 000 g-cal, entsprechend 0,54 Volt. Der wesentliche Unterschied beider Ketten ist darin zu sehen, daß die erste im Gegensatz zur zweiten kein edles Metall aufweist. Indem beide die Theorie bestätigen, zeigen sie, daß ein Einwand nicht in Betracht kommt, den man gegen die mit Silbersalzen gebildete Anordnung erheben könnte. Man könnte nämlich annehmen, daß die Silbersalze von Spuren reduzierten Metalles durchsetzt seien, und daß diese bis an die Grenze der Nachbarsalze im Silbersalz vordringenden Metallpartikeln auf eine freilich nicht ganz klare Art das Zustandekommen der Kräfte bedingten.

Die Beobachtungen an der Cadmiumsalzkette wurden mit der Anordnung

$$Cd-CdCl_2(f)-LiCl(f)-Li_2SO_4(f)-CdSO_4-Cd$$

ausgeführt. Cadmium wurde aus käuflichem reinen Metall zu Platten gepreßt. Die vier anderen Salze wurden in Pulverform als reinste Handelspräparate verwandt, und zwar Lithiumchlorid,

nachdem es im Chlorwasserstoffstrom geschmolzen, im Exsiccator erkaltet und dann ganz rasch gepulvert war. Die Pulverschichten wurden in einer starken Pastillenpresse aufeinander gepreßt, dann das ganze System zwischen einem Quarzstück und einem Messingstück mit Messingschrauben zusammengeklemmt. Das Messingstück samt den Schrauben und dem daran anliegenden Pol der Zelle wurde geerdet. Der andere isolierte Pol wurde an ein Binantenelektrometer nach Dolezalek gelegt, dessen Ausschlag mittels des Cadmiumnormalelementes geeicht war, und nach jeder Messung gleich der Nullage kontrolliert wurde.

Die Anordnung wurde in Luftbäder gesenkt, von denen das eine 125° C., das andere 235° C. zeigte. Der von der Zeit unabhängige Ausschlag entsprach

bei 125° C. . . . . . . 0,42 Volt,
„ 235° C. . . . . . . 0,41 „

Der berechnete Wert von 0,37 Volt, welcher der Thomsonschen Regel entspricht, wurde bereits früher erwähnt.

Nach der Benutzung wurde die Zelle geöffnet. Die Salze waren durchaus weiß. Das Cadmiummetall hatte sich offenbar unter der Wirkung des Luftsauerstoffes stellenweise mit einer gelben Oxydhaut bedeckt, die aber auf der dem Salz zugewandten Seite des Metalles gering war, und nur spurenweise in die unmittelbar anliegenden Cadmiumsalzschichten hineingriff.

Mit der Silberzelle wurden zahlreiche Messungen gemacht. Die Salze wurden sowohl als gepreßte Pulver als auch in Form von aufeinander geschmolzenen Stücken verwandt. Das besonders leicht reduzierbare Chlorsilber wurde bei einer Anzahl von Versuchen im Chlorstrome zuvor geschmolzen.

Das Temperaturbereich, welches studiert wurde, reichte von 100° C. bis zum Siedepunkte des Schwefels. Bei der hohen Temperatur des siedenden Schwefels, bei welcher Chlorsilber seinem Schmelzpunkt sehr nahe ist, war die Kraft 0,56 bis 0,58 Volt. Eine so hoch erhitzte Kette zeigte beim Abkühlen erhebliche Abnahme der Kraft, z. B. auf 0,53 Volt bei 239°. In der Nähe von 230° wurde die Kraft bei verschiedenen Exemplaren der Zelle zwischen 0,52 und 0,54 Volt beobachtet. Der Temperaturkoeffizient erwies sich bei den verschiedenen Exemplaren etwas verschieden, aber stets klein, außer in dem

Erweichungsgebiet des Chlorsilbers, was schon **Tolloczko** und ich früher als möglich bezeichnet hatten.

Die Kraft war, wie die entwickelte Theorie verlangt, nicht verschieden bei

$$(+)Ag—AgCl(f)—Ag_2SO_4(f)—Na_2SO_4(f)—NaCl(f)—AgCl(f)—Ag(-)$$

(gef. 0,52 Volt bei 250° C. und $0{,}52_5$ Volt bei 310° C.) und bei der einfacheren und darum meist benutzten Anordnung

$$(+)Ag—Ag_2SO_4(f)—Na_2SO_4(f)—NaCl(f)—AgCl(f)—Ag(-)$$

entsprechend dem Umstande, daß der in der Kette stattfindende Umsatz in beiden Fällen der gleiche ist. Dieser Schluß läßt sich auch damit begründen, daß nach der voranstehenden Theorie die Kraft

$$Ag_{frei} \rightleftarrows Ag_{geb.\ an\ SO_4}$$

gleich ist der Summe der Kräfte

$$Ag_{frei} \leftrightarrows Ag_{geb.\ an\ Cl} + Ag_{geb.\ an\ Cl} \rightleftarrows Ag_{geb.\ an\ SO_4}.$$

Der Umstand, daß die Kräfte dieser Ketten nicht an den Elektroden, sondern an der Berührungsstelle der festen Salze ihren Sitz haben, erlaubt uns ohne Änderung der Elektroden lediglich durch andere Anordnung und Zahl der Salzschichten, die sich zwischen ihnen befinden, die Kraft zu Null zu machen oder ins beliebige zu steigern. Hierin kommt die besondere Natur dieser Ketten sehr klar zum Ausdruck. Denn bei Ketten, bei welchen die Kräfte an den Berührungsstellen der Elektroden mit dem Elektrolyten ihren Sitz haben, kann man die Kraft nicht verdoppeln, ohne die Anzahl dieser Berührungsstellen zu verdoppeln, was mit der Vermehrung der Anzahl der Elektroden auf das Doppelte für jede Verdoppelung der Kraft gleichbedeutend ist.

Die Anordnung

$$Ag—AgCl(f)—NaCl(f)—\underset{a}{AgCl(f)}—\underset{b}{Ag_2SO_4(f)}—Na_2SO_4(f)—Ag_2SO_4(f)—Ag,$$

welche sich durch Einschiebung des Salzpaares *a*, *b* von der Kette unterscheidet, über deren Messung früher berichtet wurde, lieferte Kräfte von weniger als 0,01 Volt, sowohl bei 220° C. als bei 275° C. und bei 342° C. Auf der anderen Seite ergab die Anordnung

$$(+)Ag—Ag_2SO_4(f)—Na_2SO_4(f)—NaCl(f)—AgCl(f)\underset{I}{—}Ag_2SO_4(f)—Na_2SO_4(f)—NaCl(f)—AgCl(f)—Ag(-)$$

bei 310° C. 1,07 Volt. Wir erkennen alsbald, daß diese letzte Kette durch Einschiebung einer Silberplatte an der Stelle *I* in ein System zweier mit Hilfe metallischer Elektroden hintereinander geschalteter Ketten übergehen würde, in deren jeder der Umsatz

$$Ag_2SO_4 + 2\,ClNa \rightleftarrows Na_2SO_4 + 2\,AgCl$$

beim Durchgange von 2 *F* sich verwirklichte. Die Weglassung der Silberplatte läßt, wie man leicht erkennt, die Tatsache bestehen, daß sich beim Durchgang von 2 *F* der eben formulierte chemische Umsatz zweimal vollzieht, so daß im ganzen 2 Mole Silbersulfat und 4 Mole Kochsalz sich umsetzen. Die Weglassung der Silberplatte an der Stelle *I* läßt also den Vorgang und die aus ihm erfließende Kraft unberührt und demgemäß haben wir das Doppelte der Kraft, die wir an der einfachen Zelle konstatiert haben. Was aber die Anordnung anlangt, welche unmittelbar zuvor besprochen wurde, und bei welcher sich die Kraft kleiner als 0,01 Volt ergab, so lehrt eine einfache Betrachtung, daß die an den Berührungsstellen lokalisierten Kräfte sich paarweise fortheben, und daß der Umsatz in dieser Anordnung beim Stromfluß Null ist, womit der Nullwert der Gesamtkraft seine Erklärung findet.

Der Nullwert der Kraft in der Anordnung

$$Ag\text{—Silbersalz I(f)—Silbersalz II(f)—}Ag$$

ist bereits in einem Falle von Katayama[1]) konstatiert worden. Ich füge einen anderen Fall bei, welcher in der Anordnung

$$Ag\text{—}Ag_2SO_4(f)\text{—}AgCl(f)\text{—}Ag$$

gegeben ist. Diese Kette gab zwischen 200 und 400° die Kraft Null.

Es ist leicht zu sehen, daß man mit diesen Ketten die mannigfaltigsten Anordnungen ausführen kann. Beispielsweise kann man den Umsatz der Silber- und der Natriumsalze ohne alle Silberelektroden realisieren, z. B. in der Kette

$$(+)Pb\text{—}PbCl_2(f)\text{—}AgCl(f)\text{—}Ag_2SO_4(f)\text{—}Na_2SO_4(f)\text{—}$$
$$NaCl(f)\text{—}PbCl_2(f)\text{—}Pb(-).$$

Die Kette ergab die Kraft 0,49 Volt bei 210° C. und 0,495 Volt

1) M. Katayama, Zeitschr. f. physik. Chem. 61. p. 566. 1908.

bei 310° C. Andererseits wurde mit Kalisalzen statt mit Natronsalzen und Silberelektroden, also in der Anordnung

$$Ag—Ag_2SO_4(f)—K_2SO_4(f)—KCl(f)—AgCl(f)—Ag$$

0,49 bei 288° Volt gefunden, während die Thomsonsche Regel 0,54 Volt liefert. Die relativ größte Abweichung von der Thomsonschen Regel ergab die Kette

$$(-)Ag—AgCl(f)—NaCl(f)—LiCl(f)—Li_2SO_4(f)—Na_2SO_4(f)—Ag_2SO_4(f)—Ag(+),$$

für welche bei 200—310° 0,695 Volt gemessen wurde, während die Reaktion $Ag_2SO_4 + 2LiCl = Li_2SO_4 + 2AgCl$ 0,82 Volt nach der Thomsonschen Regel voraussehen läßt. *Allgemein ist bei diesen Anordnungen zu beobachten, daß die Kraft an der Berührungsstelle zweier Salze, die weder den Säurerest noch das Metall (Anion bzw. Kation) gemeinsam haben, theoretisch unbestimmt ist, während andererseits solche Salze, welche denselben Bestandteil, d. h. den Säurerest (Anion) oder das Metall (Kation) mit beiden Nachbarsalzen teilen, auf den Umsatz beim Stromfluß durch die Kette ohne Einfluß sind und die Kraft der Kette nicht beeinflussen, sofern sie nicht durch Einwirkung auf die Nachbarsalze (Doppelsalz- oder Mischkristallbildung) störende Nebenerscheinungen bewirken (Zwischenelektrolytregel).* So sind im letztangeführten Beispiel die Natriumsalze Zwischenelektrolyte. Stellt man hingegen die Natrium- und Lithiumsalze um, so werden letztere Zwischenelektrolyte und die Kette

$$(-)Ag—AgCl(f)—LiCl(f)—NaCl(f)—Na_2SO_4(f)—Li_2SO_4(f)—Ag_2SO_4(f)—Ag(+)$$

zeigt wieder zwischen 210° und 270° 0,52 Volt bis 0,53 Volt, gleich als wenn die Lithiumsalze in ihr fehlten.

Negbaur (l. c.) hat geglaubt, auf Grund von Messungen an inkonstanten Ketten eine Wiedemannsche Anschauung bestätigen zu können, nach der alle diese festen Ketten die Wärmetönung und die Kraft Null haben sollten. Die Beobachtungen an inkonstanten Ketten waren für diesen Beweis offenbar nicht geeignet und die hier vorgebrachten Überlegungen und Resultate machen ein näheres Eingehen auf die Negbaurschen Ausführungen entbehrlich. Ein Negbaursches Resultat, welches derselbe als besonders sicher bezeichnet, hat

mich längere Zeit bedenklich gemacht. Negbaur berichtet nämlich, daß er in zwei Fällen durch Einschiebung eines am Umsatz unbeteiligten Salzes in eine feste Daniellsche Kette eine Kraftänderung von erheblichem Betrage erhalten hat. Indessen sind beide Fälle so gewählt, daß Doppelsalz- und Mischkristallbildung möglich ist und somit sekundäre Ursachen das quantitativ auffallende Resultat verschuldet haben mögen.

Als Bestätigung der Zwischenelektrolytregel und zugleich als Erläuterung sekundärer Störungen, welche auftreten können, erscheint noch eine Gruppe von Messungen von Interesse, die zudem durch den Umstand bemerkenswert ist, daß sie zeigt, wie *bei ungeänderten Elektroden durch Änderung der Reihenfolge der Elektrolyte das Vorzeichen der Kraft umgekehrt werden kann.* Betrachten wir die beiden Ketten

(a) $Pb - PbCl_2(f) - KCl(f) - SrCl_2(f) - SrF_2(f) - KF(f) - PbF_2(f) - Pb$,

(b) $Pb - PbCl_2(f) - SrCl_2(f) - KCl(f) - KF(f) - SrF_2(f) - PbF_2(f) - Pb$,

so erkennen wir, daß sie hinsichtlich der Enden identisch sind und sich nur dadurch unterscheiden, daß sie dieselben festen Elektrolyte in der Mitte in anderer Reihenfolge enthalten. Durch die veränderte Reihenfolge aber wird bedingt, daß bei (a) die Kaliumsalze, bei (b) die Strontiumsalze Zwischenelektrolyte sind. Die Kette (a) verwirklicht den Umsatz

$$SrCl_2 + PbF_2 \rightleftarrows SrF_2 + PbCl_2,$$

die Kette (b) hingegen

$$2KCl + PbF_2 \rightleftarrows 2KF + PbCl_2.$$

Von diesen beiden Vorgängen verläuft aber der erste von links nach rechts, der zweite von rechts nach links mit positiver Wärmetönung. Wir werden also erwarten, daß die Kette (a) am linken Ende negativ, die Kette (b) am linken Ende positiv ist. Dies trifft in der Tat zu. *Die Umstellung der Salze zwischen den symmetrischen Elektroden bewirkt also, daß sich mit dem Vorzeichen der Wärmetönung zugleich das der elektromotorischen Kraft umkehrt.* Der numerische Wert der Wärmetönungen beider Reaktionen ist nicht sehr gut bekannt. Nach den Daten in Landolt-Börnstein-Meyerhoffers Tabellen ist zu schließen, daß die Zahlenwerte in beiden Fällen von 14000 g·cal nicht sehr verschieden sind, was 0,3 Volt nach der Thomsonschen

Regel entspricht. Gefunden wurde (das Vorzeichen bezieht sich auf das linke Ende)

(a) bei ca. 280° C.: $-0{,}25_5$ Volt

(b) „ „ „ : $+0{,}22_3$ „ .

Wir werden erwarten die Differenz dieser Werte also 0,48 Volt an einer Kette zu beobachten, in welcher sich die Differenz beider Vorgänge, also die Reaktion

$$SrCl_2 + 2KF = SrF_2 + 2KCl$$

abspielt. Eine solche Kette ist

(c) $^{+}Ag-AgCl(f)-KCl(f)-KF(f)-SrF_2(f)-SrCl_2(f)-AgCl(f)-Ag^{-}$.

Mehrere Versuche ergaben bei 160° und 310° 0,44 Volt und 0,45 Volt, was dem berechneten Werte recht nahe kommt. Weiter werden wir erwarten, daß die Weglassung der Zwischenelektrolyte die Kräfte (a) und (b) ungeändert läßt. Die Weglassung der Strontiumsalze bei (b) hatte in der Tat den erwarteten Erfolg. Denn jetzt fand sich bei 310° und bei 263° + 0,23 Volt und bei 210° C. + 0,22 Volt. Die Weglassung der Kaliumsalze bei (a) lieferte bei 210° und 260° − 0,30 und bei 160° − 0,29 Volt, also eine kleine Abweichung in der dem Wert der Kette (c) entgegengesetzten Richtung, Die Aufklärung dieser kleineren Abweichungen bildet eine selbständige Aufgabe, die noch der Lösung harrt. Es erscheint berechtigt ihnen untergeordnete Bedeutung beizulegen.

Es bleibt noch übrig, der Hilfsmessungen zu gedenken, welche die Natur des Leitvermögens der benutzten Salze betrafen.

Es wurden Pastillen von Silbersulfat, Silberchlorid, Kalkhydrat, Kalomel, Cadmiumchlorid und Cadmiumsulfat gepreßt, dann zwischen Platinelektroden einer Spannung von 10 Volt ausgesetzt und die dadurch hervorgebrachte Polarisation am Binantenelektrometer nach Stromunterbrechung gemessen. Um denkbare Täuschung durch die Kapazität der Anordnung zu verhindern, wurde die Zelle einen Moment kurz geschlossen, ehe die Polarisation beobachtet wurde. Die ziemlich beständigen Polarisationen betrugen für Ag_2SO_4 0,38—0,58 Volt bei 302—332° C., für AgCl 0,35—0,68 Volt bei 320° C., für $CdSO_4$ 0,7—0,93 Volt bei 316° C. und für $CdCl_2$ 0,2—0,5 Volt

bei 319° C., für Kalomel bei gewöhnlicher Temperatur 0,3 bis 0,8 Volt, für Calciumhydroxyd bei gewöhnlicher Temperatur 0,60—0,82 Volt. Sie kehrten sich stets mit Umkehr der Stromrichtung um. Zwischen Silberplatten erwiesen sich die Silbersalze bei analogen Kontrollmessungen unpolarisierbar. Das elektrolytische Leitvermögen der Natriumsalze geht aus den Messungen von Hrn. Birstein hervor, von denen in einem früheren Abschnitt dieser Arbeit gehandelt ist.

Im Anschluß an diese Hilfsmessungen, deren Ausführung Hrn. E. Heller zu danken ist, der auch an einer Anzahl der anderen Beobachtungen sich beteiligt hat, wurde die Frage einer vorläufigen Prüfung unterzogen, wie sich solche feste Ketten gegen äußere Kräfte verhielten. Dazu wurde die Anordnung benutzt

$$(-)\,\underset{a}{Ag-AgCl(f)}-\underset{c}{}NaCl(f)-\underset{d}{Na_2SO_4(f)}-\underset{e}{Ag_2SO_4(f)}-\underset{b}{Ag}\,(+).$$

Sie wurde bei 290° einer Spannung von 110 Volt ausgesetzt, welche entgegen der Kraft der festen Kette $2^1/_2$ Stunden einen Strom hindurchtrieb, der anfangs $20 \cdot 10^{-6}$ Amp. betrug und auf $30 \cdot 10^{-6}$ Amp. stieg. Nach Stromabschaltung und rasch vorübergehendem Kurzschluß war die Kraft der Kette 0,67 Volt. während sie vor der Polarisation 0,54 Volt betragen hatte, Die Kraft fiel anfangs rasch, dann immer langsamer und war in 2 Stunden auf 0,56 Volt gesunken. Polarisation im anderen Sinne bei derselben Temperatur und während derselben Zeit ließ Ströme durch die Zelle gehen die anfangs $18 \cdot 10^{-6}$ Amp. betrugen und auf $40 \cdot 10^{-6}$ Amp. wuchsen. Nach Stromunterbrechung und vorübergehendem Kurzschluß war die Kraft 0,49 Volt und wuchs erst schnell und dann langsam binnen einer Stunde auf 0,55 Volt. Beachtet man, daß nach den Hilfsmessungen die Kontaktstellen *a* und *b* an den Elektroden unpolarisierbar sind, so erscheinen diese Beobachtungen recht bemerkenswert. Zwar reichen sie nicht aus, um die Polarisierbarkeit der Unstetigkeitsstellen *c*, *d*, *e* zu beweisen, aber sie legen diese Möglichkeit nahe, deren Beweis zu interessanten weiteren Schlüssen führen würde.

(Eingegangen 29. Juni 1908).

6. *Über die Wellenlänge der Reststrahlen von Gips;*
von John Koch.

1. In einer früheren Arbeit[1]) habe ich einen Versuch gemacht, Brechungsindizes für Gase innerhalb des ultraroten Spektrums zu bestimmen. Der Grad von Genauigkeit, den zu erreichen es mir damals gelang, war an und für sich ziemlich gut, kann aber ohne größere Schwierigkeit in die Höhe getrieben werden. Seinerzeit hätte sich dies kaum gelohnt, da die Wellenlänge des angewandten Lichtes, der Reststrahlen von Gips, nicht sehr sicher bestimmt war. Nach Aschkinass[2]) besitzen die Reststrahlen von Gips ein Reflexionsmaximum bei 8,69 μ und wahrscheinlich ein weiteres bei ca. 30—40 μ, welch letztere Bande wegen der Absorption hier nicht in Frage kommen kann. Ich habe aus diesem Grunde eine genauere Wellenlängenbestimmung zuwege zu bringen versucht, und zwar nach einer Methode, die der von mir bei der Bestimmung der Brechungsindizes benutzten ähnlich arbeitet.

2. Die Versuchsanordnung, deren ich mich dabei bedient habe, ist in Fig. 1 veranschaulicht. Als Lichtquelle A wurde eine Nernstlampe von 110 Volt und 1 Amp. verwendet. Die Strahlen derselben wurden durch einen Silberspiegel P parallel gemacht und reflektierten unter 45° Einfallswinkel gegen die Flächen F_1, F_2 und F_3. Diese Flächen bestanden aus natürlichen Spaltflächen von Gips, die dann plangeschliffen und hochpoliert worden waren. Durch das Diaphragma D_3 wurden die Reststrahlen in ein Jaminsches Interferentialrefraktometer eingelassen. Dieses war das gleiche, das ich zuvor verwendet

1) J. Koch, Ann. d. Phys. 17. p. 658. 1905.
2) E. Aschkinass, Ann. d. Phys. 1. p. 42. 1900.

hatte. Die Parallelepipeden S_1 und S_2 bestanden aus Steinsalz. Das durch Reflexion an der Platte S_1 entstandene binäre Strahlenbündel passierte durch je ein Paar untereinander gleich dicker planparalleler Steinsalzplatten B_f und B_r. Von diesen waren die Platten B_f fest, die beiden anderen dagegen um die Achsen *a* drehbar. Die Drehung, die ja sehr langsam vor sich gehen mußte, wurde dadurch erhalten, daß der Keil *K* in einer Schlitteneinrichtung mittels einer Mikrometerschraube langsam vorwärts geschoben werden konnte, wobei die Stifte *s*, die durch eine geeignete Feder an die Seiten des Keiles ge-

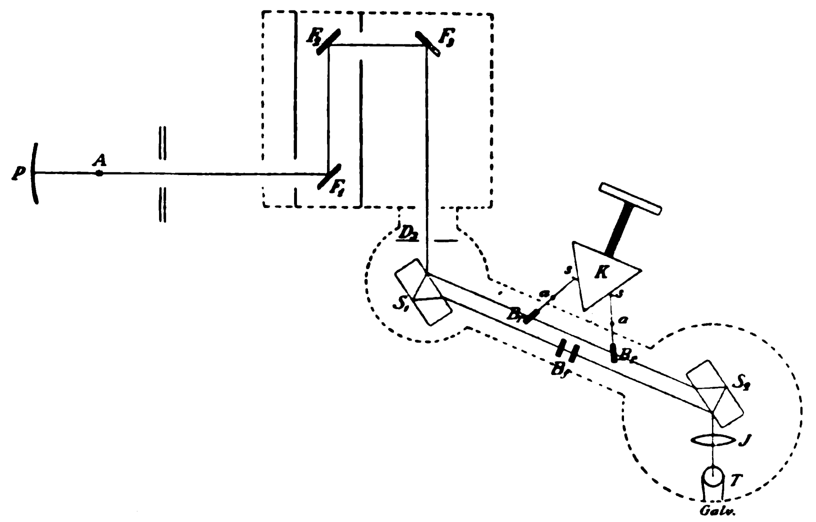


Fig. 1.

drückt gehalten wurden, auseinander gedrängt wurden. (Der Anschaulichkeit wegen sind der Keil und die Platten B_r in der Figur in etwas anderer Lage als in Wirklichkeit wiedergegeben worden.) Sowohl der Keil als die Stifte konnten so justiert werden, daß die Platten B_r im Verhältnis zu ihrem Strahlenbündel symmetrisch orientiert wurden, und auch so, daß diese Symmetrie beim Drehen andauernd beibehalten wurde. Es wurde dies dadurch konstatiert, daß sowohl die Lage als die Breite der Interferenzstreifen beim Drehen der Platten unverändert blieben. Die Mikrometerschraube hatte eine Steigung von 0,5 mm, ihr Kopf war in 360 Teilstriche geteilt; einer

Drehung der Schraube um einen solchen Strich entspricht eine Drehung jeder der beiden Steinsalzplatten B_r um ca. 2 Bogensekunden. Die Anzahl ganzer Mikrometerumdrehungen wurde an einem an der Schraube angebrachten Zählwerk abgelesen. Die Dicke der Steinsalzplatten B betrug 8 mm. Das Strahlenbündel war außerdem durch zweckmäßig angebrachte Diaphragmen abgeblendet. Die Anordnung war sorgfältig gegen störende schnelle Temperaturänderungen geschützt.

Die Einstellung der Platte S_2 wurde in dem weißen Licht der Nernstlampe vorgenommen, so wie es nach den Reflexionen zusammengesetzt war. Bei geeigneter Neigung der Platte S_2 traten die Interferenzlinien hervor; vermittelst der Steinsalzlinse J wurde ein reelles Bild von ihnen auf das Thermoelement T projiziert, in dessen Stromkreis ein Ångströmsches Galvanometer eingeschaltet war.

3. Wird nun die Mikrometerschraube gedreht, so beginnen die Interferenzfransen über das Thermoelement hinzuwandern und gleichzeitig damit auch die Galvanometernadel sich hin und her zu bewegen. Die Wendepunkte bei der Nadel entsprechen der größtmöglichen Deckung der Lötstelle durch einen hellen oder dunklen Streifen. Es gilt demnach, die erforderliche Drehung zwischen einer gegebenen Anzahl solcher Wendepunkte zu beobachten. Die Amplitude der Bewegung der Galvanometernadel ist indessen nicht konstant; sie nimmt nach einem gewissen Maximalwert hin zu, um dann allmählich so gut wie Null zu werden. Ich habe stets meine Beobachtungen symmetrisch um diesen Maximalwert der Amplitude herum geordnet. Dieser Maximalwert trifft ja übrigens bei der Stellung der beweglichen Platten B_r ein, für welche der Phasenunterschied zwischen den beiden Teilen des binären Strahlenbündels gleich Null ist.

Die Beobachtungen wurden folgendermaßen ausgeführt. Das Zählwerk der Mikrometerschraube wurde auf einen gegebenen Teilstrich eingestellt. Ein zwischen der Nernstlampe und der Gipsplatte F_1 befindlicher beweglicher Schirm wurde weggezogen und der Ausschlag des Galvanometers vermerkt. Die Mikrometerschraube wurde um ein kleines Stück (gewöhnlich um 10 Striche am Schraubenkopf) gedreht, der Schirm weggezogen und der Galvanometerausschlag wiederum ver-

merkt usw. Die so erhaltenen Werte wurden dann in ein Koordinatensystem mit den Ablesungen am Zählwerk als Abszissen und den Galvanometerausschlägen als Ordinaten eingetragen, aus welchem Diagramm man die Stellung des Zählwerkes entnehmen konnte, für welche die Lötstelle des Thermoelementes in möglichstem Maße von einem dunklen (hellen) Streifen gedeckt war. Die Mikrometerschraube wurde dann ohne weiteres einige Umdrehungen herumgedreht, wonach die Galvanometerbeobachtungen nach obigem Verfahren begannen. Durch eine vorhergehende orientierende Untersuchung, bei welcher das Thermoelement die ganze Zeit über belichtet und die Mikrometerschraube kontinuierlich und langsam herumgedreht wurde, hatte ich festgestellt, um wie viele ganze Streifen das Interferenzsystem verschoben worden war.

4. Werden zwei Steinsalzplatten auf dem Wege für den Strahl 1—3 eingeführt, so wird dieser verzögert werden. Wie

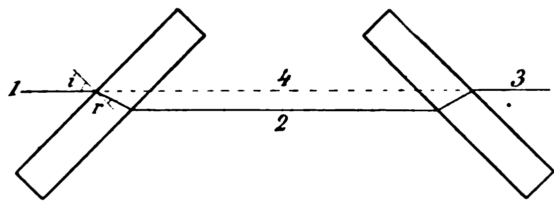


Fig. 2.

aus Fig. 2 hervorgeht, ist der Wegunterschied zwischen dem Strahl 1—2—3 und dem Strahl 1—4—3

$$n N e \cos r - N e \cos i,$$

wo e die Gesamtdicke der Platten, n ihren Brechungsindex im Verhältnis zu Luft und N den Brechungsindex der Luft bezeichnen. Werden die Platten so gedreht, daß der Einfallswinkel von i_1 und i_2 und der Brechungswinkel von r_1 zu r_2 geändert wird, so ändert sich der Wegunterschied um einen Betrag, der einer Verschiebung des Interferenzsystems um m Streifen entspricht, weshalb

$$e n N(\cos r_2 - \cos r_1) - e N(\cos i_2 - \cos i_1) = m \lambda,$$

wo λ die Wellenlänge des angewandten Lichtes im Vakuum

bedeutet. Nun sind die Winkel, die hier vorkommen, ziemlich klein, weshalb

$$\frac{\cos i_1 + \cos i_2}{2n}\left(1 + \frac{A}{n^2} + \frac{B}{n^4}\right) - 1 = \frac{m\lambda}{e(\cos i_2 - \cos i_1)N},$$

wo

$$A = \tfrac{1}{4}(\sin^2 i_1 + \sin^2 i_2),$$

$$B = \tfrac{1}{8}(\sin^4 i_1 + \sin^2 i_1 \sin^2 i_2 + \sin^4 i_2).$$

Um der Mühe einer genauen Bestimmung von i_1 und i_2 sowie von e zu entgehen, habe ich Untersuchungen innerhalb des sichtbaren Spektrums ausgeführt. Das Licht einer in weiter Entfernung plazierten Natriumflamme wurde mittels eines zwischen dem Interferenzapparat und der Gipsplatte F_3 für diesen Zweck angebrachten Silberspiegels in den ersteren hineinreflektiert, und zwar so, daß das Bild der Flamme auf das Thermoelement in gleicher Weise wie vorher das Bild der Nernstlampe fiel; die Interferenzfransen wurden durch ein hinter dem Thermoelement plaziertes, schwach vergrößerndes Mikroskop beobachtet. Ich beobachtete nun, wie viele Na-Streifen sozusagen auf die vorher gezählte Anzahl Reststrahlenstreifen gingen. Bezeichnen wir mit den Indizes D und x die auf Na-Licht bzw. Reststrahlen bezüglichen Größen, so erhalten wir folgende Formel für die Berechnung von λ_x:

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} &\lambda_x = \frac{m_D\, n_D\, \lambda_D}{m_x\, n_x} \\ &\left(1 - \frac{n_D - n_x + \dfrac{\cos i_1 + \cos i_2}{2}\left(\dfrac{A}{n_x^2} - \dfrac{A}{n_D^2} + \dfrac{B}{n_x^4} - \dfrac{B}{n_D^4}\right)}{n_D - \dfrac{\cos i_1 + \cos i_2}{2}\left(1 + \dfrac{A}{n_D^2} + \dfrac{B}{n_D^4}\right)}\right). \end{aligned}\right.$$

Wie man beim Durchrechnen finden kann, ist hierbei eine ziemlich approximative Kenntnis der Winkel völlig genügend. Um sie indessen bestimmen zu können, muß man die Stellung des Zählwerkes der Mikrometerschraube kennen, bei welcher die Steinsalzplatten B_r senkrecht zu ihrem Strahlenbündel stehen. Dies trifft ja ein, wenn die Interferenzstreifen sich nach derselben Richtung verschieben, ob nun die Mikrometerschraube in der einen oder anderen Richtung herumgedreht wird. Die Bestimmung wurde bei Belichtung mit Na-Licht

gemacht. Bei diesen sämtlichen Operationen wurden sorgfältig alle Erschütterungen des Interferenzapparates vermieden. Danach war es dann leicht, mit Hilfe von Fernrohr und Skala sowie mittels Spiegel, die direkt an den Drehungsachsen der Steinsalzplatten angebracht waren, die Winkel i_1 und i_2 zu bestimmen. Dabei wurde die optische Achse des Fernrohres in der Horizontalebene durch die betreffende Drehungsachse und die Skala parallel mit der Senkrechten eingestellt.

Schließlich setzt die Formel (1) die Kenntnis der Dispersion des Steinsalzes im Ultrarot voraus. Hierüber sind eine ganze Reihe schöner Untersuchungen von Langley, Rubens, Paschen u. a. ausgeführt worden. Innerhalb dieses Teiles des ultraroten Spektrums scheint Paschens[1] letzte Untersuchung denen der anderen weit überlegen zu sein; die Unsicherheit in seinen Bestimmungen dürfte bei 8—9 μ kaum mehr als ein paar Einheiten in der fünften Dezimale betragen. Nun ist zu beachten, daß ein Fehler von 7—8 Einheiten in der fünften Dezimale von n_x nach Formel (1) einen Fehler in λ_x nach sich zieht, der 0,01 Proz. nicht übersteigt; derselbe Fehler in der Dispersion würde in dem prismatischen Spektrum einen Fehler in der Wellenlänge von 0,2 Proz. ergeben. Die Berechnung von λ_x aus Formel (1) und Paschens Dispersionsformel für Steinsalz ist nach der Methode der sukzessiven Approximationen ausgeführt worden. Aus Paschens Beobachtungen habe ich folgende Daten entnommen:

λ (in Luft, 18° C.)	n_{18^0}
0,58932 μ	1,544313
8,674	1,502971
8,676	1,502960
8,678	1,502948

5. Das Resultat meiner Beobachtungen habe ich in nachstehenden Tabellen zusammengestellt. Von ihnen bezieht sich Tab. 1 auf eine Reihe von Untersuchungen mit Phasenverschiebung um 20—21 Reststrahlenstreifen, Tab. 2 dagegen auf Untersuchungen mit Phasenverschiebung um 13 solche Streifen.

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 26. p. 120. 1908.

Tabelle 1.

Anzahl beobachteter Reststrahlenstreifen: 21 helle, 20 dunkle.

Serie Nr.	Anzahl Na-Streifen, entsprechend den 21 hellen	20 dunklen
1	325,37	310,04
2	325,65	310,13
3	325,46	310,05
4	325,52	309,90
5	325,07	310,08
6	325,18	309,85
7	325,24	309,79
8	325,38	310,12
9	325,16	310,28
10	325,08	309,81
Mittel	325,31	310,01
	$i_1 = 15^0\ 16,5'$ $i_2 = 3\ 47,0$	$i_1 = 15^0\ 6,6'$ $i_2 = 4\ 25,1$

Mittl. Temp. bei der Untersuchung innerhalb des Ultrarots: 18,2°
„ „ „ „ „ des sichtbaren Spektrums: 19,8
Mittl. Barom. „ „ „ innerhalb des Ultrarots: 759 mm
„ „ „ „ „ des sichtbaren Spektrums: 752 „

Aus diesen Daten habe ich als Wert von λ_x erhalten:

$$\lambda_x = 8{,}6795\ \mu \text{ (im Vakuum).}$$

Tabelle 2.

Anzahl beobachteter Reststrahlenstreifen: 13 helle, 13 dunkle.

Serie Nr.	Anzahl Na-Streifen, entsprechend den 13 hellen	13 dunklen
1	201,71	201,48
2	201,09	201,39
3	201,31	201,44
4	201,42	201,26
5	201,48	201,45
Mittel	201,40	201,40
	$i_1 = 13^0\ 51,9'$ $i_2 = 7\ 31,6$	$i_1 = 13^0\ 40,5'$ $i_2 = 7\ 9,5$

Mittl. Temp. { sichtbares Spektrum 19,8° ; ultrarotes „ 19,7 }

Mittl. Barom. { sichtbares Spektrum 752 mm ; ultrarotes „ 758 „ }

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Serie Nr.	Anzahl Na-Streifen, entsprechend den 18 hellen	18 dunklen
6	201,49	201,45
7	201,59	201,46
8	201,46	201,36
9	201,60	201,30
10	201,35	201,34
Mittel	201,50	201,38
	$i_1 = 13^0\ 54,9'$; $i_2 = 7\ 36,8$	$i_1 = 13^0\ 43,6$; $i_2 = 7\ 15,6$

Mittl. Temp. { sichtbares Spektrum 19,2° / ultrarotes „ 19,2

Mittl. Barom. { sichtbares Spektrum 744 mm / ultrarotes „ 740 „

Die Beobachtungen in Tab. 2 ergeben als Resultat: die fünf ersten

$$\lambda_x = 8,6770\ \mu \text{ (im Vakuum)},$$

die fünf letzten

$$\lambda_x = 8,6789\ \mu \text{ (im Vakuum)}.$$

Als Durchschnittswert aus sämtlichen Untersuchungen glaube ich ansetzen zu müssen

$$\lambda_x = 8,6787\ \mu \text{ (im Vakuum)}.$$

Dieses Resultat weicht etwas von dem Wert 8,69 μ ab, den Aschkinass[1]) auf anderem Wege gefunden hat, und den ich bei meinen Bestimmungen über die Brechungsindizes im ultraroten Spektrum angewandt habe. Bei diesen eine Korrektion gemäß dem Obigen anzubringen, habe ich nicht für zweckmäßig erachtet, da die Lichtquellen bei beiden Gelegenheiten nicht dieselben und die Orientierung der reflektierenden Flächen auch nicht völlig die gleiche gewesen ist. Ich habe es vorgezogen, neue derartige Refraktionsbestimmungen an einigen Gasen auszuführen; diese Untersuchungen sind bereits zu Ende geführt und werde ich demnächst über sie berichten.

1) E. Aschkinass, l. c.

Bei ihnen ist es mir indessen gelungen, ungefähr dieselbe Genauigkeit wie innerhalb des sichtbaren Spektrums zu erreichen.

6. Um die Zuverlässigkeit der Methode zu prüfen, habe ich die D-Linie und die beiden Quecksilberlinien A.-E./5461 und A.-E./4359 untereinander verglichen. Als Mittel aus fünf Beobachtungen ergab sich, daß

318,40 . . . . Na-Streifen
344,85 . . . . Hg grün Streifen
438,60 . . . . Hg violett „

einander entsprachen; die hierher gehörenden i-Werte waren

$$i_1 = 15^0\ 43{,}4'$$
$$i_2 = 5\ \ 42{,}4.$$

Wird also für die D-Linie der Wert $\lambda_D = 0{,}58948\,\mu$ (im Vakuum) genommen, ergibt sich

die Wellenlänge der grünen Hg-Linie = 0,54628 μ (im Vakuum)
„ „ „ violetten „ = 0,43599 „ „

Die durch absolute Messungen erhaltenen, auf Vakuum reduzierten Werte sind 0,54625 bzw. 0,43599 μ; die Übereinstimmung ist also vortrefflich.

7. Wie bereits erwähnt, ist die Amplitude der Bewegung der Galvanometernadel nicht konstant; d. h. die Schärfe des Interferenzphänomens ändert sich mit dem Phasenunterschied. Ich habe gefunden, daß bei den hier fraglichen Reststrahlen von Gips diese Änderung in derselben Weise vor sich geht, ob nun der Phasenunterschied, wie es hier der Fall gewesen, durch Drehen einer Steinsalzplatte, oder, wie es bei Refraktionsbestimmungen an Gasen geschieht, dadurch bewirkt wird, daß die Dichte bei einer Gasschicht variiert wird. Wie die Amplitude sich ändert, ist im übrigen aus der Kurve in Fig. 3 zu ersehen. Als Abszissen sind hier die Phasenunterschiede, in Reststrahlenwellenlängen ausgedrückt, und als Ordinaten die Wendepunkte der Galvanometernadel, wie sie bei ständiger Belichtung des Thermoelementes und langsamer, kontinuierlicher Änderung der Phase erhalten wurden, abgetragen. Es ist ohne weiteres klar, daß dieses Diagramm eben eine Michelsonsche[1]) „Deutlichkeitskurve" ist. Durch

1) A. A. Michelson, Phil. Mag. (5) 31. p. 338. 1891; (5) 34. p. 280. 1892.

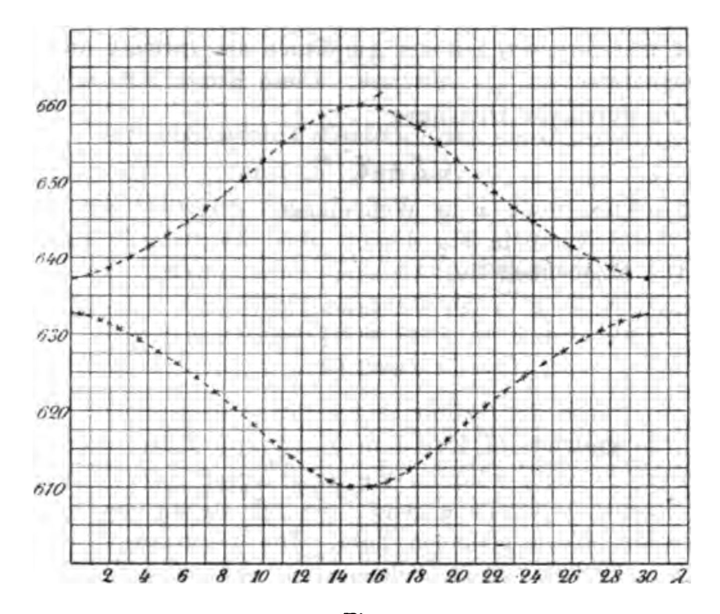

660
650
640
630
620
610
2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 λ

Fig. 3.

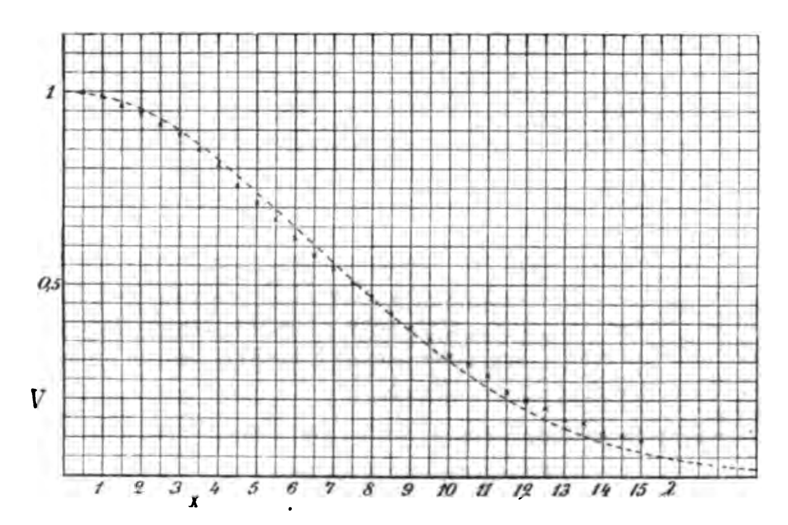

1
0,5
V
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 λ
x

Fig. 4.

eine einfache Rechnung wird sie in die gewöhnliche Form in Fig. 4 transformiert, mit der Amplitude als Ordinate und dem Phasenunterschied als Abszisse. Diese Kurve läßt sich ausdrücken durch die Gleichung

$$V = 2^{-\frac{x^2}{\Delta^2}},$$

wo $\Delta = 7,65$, wenn x in Wellenlängen gerechnet wird. Die gestrichelte Kurve in Fig. 4 gibt diese Gleichung wieder.

Die Möglichkeit der Annahme vorausgesetzt, daß die Intensitätsverteilung in der Reflexionsbande dem Gesetze

$$J = 2^{-\frac{\xi^2}{\delta^2}}$$

folgt, so würde die Halbweite der Bande nach obigem 0,25 μ sein; die gestrichelte Kurve in Fig. 5 gibt diese Intensitätsverteilung wieder, während die ausgezogene Kurve die wirkliche Intensitätsverteilung zeigt, wie ich sie auf spektrobolometrischem Wege gefunden habe. Die punktierte Kurve in Fig. 5 zeigt die spektrobolometrisch gefundene Intensitäts-

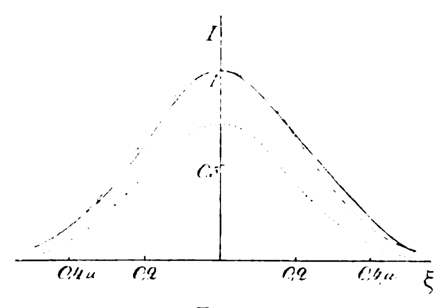


Fig. 5.

verteilung bei 5 maliger Reflexion an Gips. Die beiden letzten Kurven haben übereinstimmend eine Halbweite von 0,24 bis 0,25 μ. Soviel ich also jetzt sehe, besteht das Reflexionsmaximum bei 8,68 μ aus einer ziemlich breiten, jedoch einfach und symmetrisch gebauten Bande.

Upsala, Physik. Inst. d. Univ., im Juni 1908.

(Eingegangen 22. Juni 1908.)

7. *Über ein neues Halbschattenpolarimeter;*
von L. Zehnder.

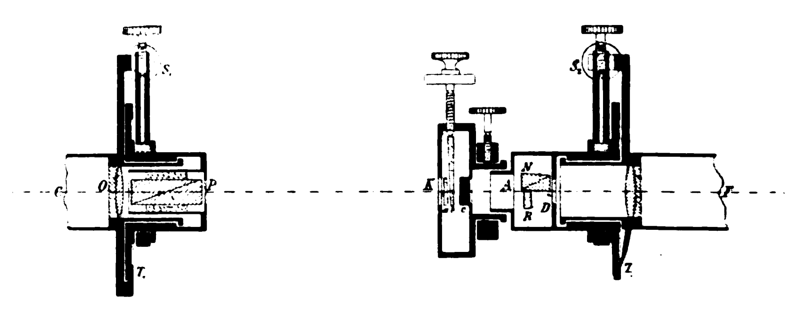
1. Vor nahezu vier Jahren veröffentlichte ich das Prinzip eines neuen Halbschattenpolarimeters für elliptisch polarisiertes Licht[1]. Ein solches Polarimeter nebst Soleil-Babinetschem Kompensator[2] ist inzwischen von Schmidt & Haensch zu einem entsprechend abgeänderten von denselben bezogenen Goniometer nach Viktor von Lang für das physikalische Laboratorium der Ausbildungskurse am Kaiserl. Telegraphen-Versuchsamt angeschafft worden. Als Polarisator dient hierbei ein einfaches Nicol, als Analysator des durch den genannten Kompensator in geradliniges übergeführten elliptisch polarisierten Lichtes die neue Kombination eines kleinen Nicols mit einer Rauchglasplatte. Ich möchte hier über die genauere Konstruktion und Handhabung des Polarimeters, über seine Einstellung und seine Empfindlichkeit einige Angaben machen.

Nachdem das Fernrohr und das Spaltrohr des Goniometers in bekannter Weise senkrecht zur Drehachse des Goniometertischchens orientiert und auf Unendlich eingestellt sind, wird der Spalt weit geöffnet und mit breiter Natriumflamme beleuchtet (ich verwende den Brenner von Schmidt & Haensch, bei dem das Natriumsalz auf einem ausgehöhlten Platinring im Bunsenbrenner verdampft). Aus dem Spaltrohr tritt dann ein homogenes Bündel parallelen Lichtes aus und durch das polarisierende auf dem Spaltrohr C (Figur) hinter seinem Objektiv O angebrachte Nicol P hindurch. Um diesem geradlinig polarisierten Lichtbündel jede gewünschte Polarisationsrichtung geben zu können, ist das polarisierende Nicol um die Spaltrohrachse drehbar; ein mit dem Nicol fest verbundener, teils grob teils durch eine Präzisionsschraube S_1 fein verstell-

1) L. Zehnder, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. **6**. p. 337. 1904.

2) P. Drude, Optik. p. 237. 1900.

barer Teilkreis T_1 läßt an einem Nonius die Drehung in Graden und Minuten ablesen. Das aus diesem Polarisator austretende polarisierte Lichtbündel wird nun auf die zu untersuchende spiegelnde Fläche gerichtet und muß von ihr in der Richtung der Fernrohrachse ins Fernrohr F hineinreflektiert werden.



Das reflektierte Lichtbündel durchsetzt zuerst den Soleil-Babinetschen Kompensator K (Figur), der mit dem Fernrohr koaxial vor seinem Objektiv befestigt ist. Dieser Kompensator besteht bekanntlich im wesentlichen aus zwei planparallelen Quarzplatten, eine c von konstanter Dicke, die andere wie beim einfachen Babinetschen Kompensator von veränderlicher Dicke, indem sie hier wie dort aus zwei Keilen a und b zusammengesetzt ist, von denen der eine b mehr oder weniger über den andern a geschoben werden kann. Die optischen Achsen der Quarze sind in beiden planparallelen Platten senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des sie durchsetzenden Lichtbündels und überdies in beiden Platten senkrecht zueinander (also in beiden Keilen gleich) orientiert, wie in der Figur durch Striche bzw. durch Punktierung angedeutet wurde. Daher wird ein diesen Kompensator nach der Fernrohrachse durchsetzendes, in beliebiger Orientierung geradlinig polarisiertes homogenes Lichtbündel im allgemeinen in zwei senkrecht zueinander polarisierte Komponenten zerlegt, die ihn mit einer bestimmten Phasendifferenz verlassen, und zwar wird hier (zum Unterschied vom gewöhnlichen Babinetschen Kompensator) das Lichtbündel im ganzen Bereich des Gesichtsfeldes gleich beeinflußt. Umgekehrt wird ein in diesen Kompensator eintretendes elliptisch polarisiertes homogenes Parallelstrahlenbündel ihn als geradlinig polarisiertes Parallelstrahlenbündel

verlassen, wenn durch passende Verschiebung der Quarzkeile den beiden Komponenten ihre Phasendifferenz genommen, d. h. auf Null (oder auf $\pm \pi$, $\pm 2\pi \ldots$) zurückgeführt wird. In meinem Polarimeter hat der Kompensator stets den Zweck, das reflektierte mehr oder weniger elliptisch polarisierte in ein geradlinig polarisiertes Lichtbündel zu verwandeln.

Das reflektierte durch den Kompensator geradlinig polarisierte Lichtbündel tritt in den Halbschattenanalysator A (Figur) ein, der aus einem kleinen Nicol N Glanscher Konstruktion und aus einer planparallelen Rauchglasplatte R besteht. Ein kreisförmiges Diaphragma D begrenzt außen das Gesichtsfeld; eine Hälfte des Gesichtsfeldes wird also durch das Nicol, die andere Hälfte durch die Rauchglasplatte beleuchtet. Mit diesem Analysator ist gleichfalls ein Teilkreis T_2 fest verbunden, den man um die Fernrohrachse drehen und teils grob, teils durch eine Präzisionsschraube S_2 fein verstellen kann, wobei am Nonius Grade und Minuten abzulesen sind. Dreht man also den Analysator um 360°, so wird die von seinem Nicol bedeckte Gesichtsfeldhälfte zweimal ganz dunkel, zweimal ganz hell, wenn das in den Analysator eintretende Lichtbündel geradlinig polarisiert ist. Die von der Rauchglasplatte bedeckte Gesichtsfeldhälfte behält dagegen, ihrer Absorption des Lichtes entsprechend, die ziemlich geringe, aber von der Drehung des Analysators unabhängige gleichmäßige Halbschattenhelligkeit bei, wie sie zu den Messungen als die vorteilhafteste erschienen ist. Zu beiden Seiten jeder Dunkeleinstellung des Nicols findet man daher mit diesem Analysator bei seiner Drehung je eine Einstellung für Halbschattengleichheit, zwischen denen die Dunkelstellung des Nicols in der Mitte liegt.

Mit diesem Analysator kann übrigens wie mit dem einfachen Nicol unmittelbar auf größte Dunkelheit seines Nicols eingestellt werden; weil man dabei durch die Rauchglasplatte immer etwas Licht erhält, weiß man jederzeit genau, wo der verschwindende Nicolhalbkreis ist, und man kann daher sein Verschwinden und Wiedererscheinen besser beurteilen, als wenn das ganze Gesichtsfeld vorübergehend vollkommen dunkel würde.

Der Analysator wird mit dem Goniometerfernrohr F beobachtet, dessen Okularlinse durch einen Okularspalt ersetzt

wird, so daß man auf das Diaphragma D und die nahezu in seiner Ebene befindliche, das Gesichtsfeld halbierende Nicolkante des Analysators scharf einstellen kann. Der Okularspalt läßt sich erweitern oder verengern, je nachdem das reflektierte Lichtbündel zu geringe oder zu große Intensität hat. Zum bloßen Suchen des reflektierten Lichtbündels nimmt man den Okularspalt am besten ganz heraus.

2. Für die Untersuchung elliptisch polarisierten Lichtes wird das Halbschattenpolarimeter in ähnlicher Weise eingestellt, wie die anderen Polarimeter. Um das Halbschattenprinzip sogleich verwerten zu können, beginnen wir mit dem Einstellen des Analysators. Wir befestigen also einen Glaskörper mit spiegelnder Fläche, z. B. ein Glasprisma, so auf dem Goniometertischchen und orientieren ihn mit Hilfe des seitlich beleuchteten und von der Fläche zurückgespiegelten Fernrohrfadenkreuzes (des Autokollimationsokulars) so, daß die genannte Fläche möglichst genau die Drehachse des Goniometers enthält. An dieser Glasfläche lassen wir das aus dem Spaltrohr austretende Parallelstrahlenbündel unter dem Polarisationswinkel des Glases (etwa 58°) reflektieren und richten das Fernrohr mit dem Analysator auf das reflektierte Parallelstrahlenbündel. Wäre die Voraussetzung richtig, daß das an einer Glasfläche unter dem Polarisationswinkel reflektierte Licht vollkommen geradlinig polarisiert sei, so würden wir nun mit unserem Analysator, wenn wir ihn drehen, in seiner einen Hälfte, auf der Nicolseite, eine vollkommene Verdunkelung erhalten; tatsächlich ist die Verdunkelung keine vollständige. Das liegt wohl zum Teil daran, daß der gewählte Einfallswinkel (58°) noch nicht genau dem Polarisationswinkel unserer Glassorte entspricht. Um den zum benutzten Glase gehörigen Polarisationswinkel genauer zu erhalten, drehen wir zuerst den Analysator um die Fernrohrachse bis zur Halbschattengleichheit (nicht bis zur stärksten Verdunkelung) und verändern dann den Einfallswinkel durch entsprechende Drehungen des Goniometertischchens und des Beobachtungsfernrohres, bis wir bei einem bestimmten Einfallswinkel die stärkste Verdunkelung im Halbschattenbild gefunden haben. Dies ist dann der Polarisationswinkel, auf den wir die reflektierende Glasfläche sowie das Beobachtungsfernrohr bleibend einstellen. Je weniger sich

dabei die Nicolverdunklung von der Halbschattengleichheit unterscheidet, in um so engere Grenzen kann man den Polarisationswinkel einschließen. Durch geeignetes Drehen und Einstellen des Analysators läßt sich jeder Grenzenabstand erreichen. Nun erhalten wir die dunkelste Nicolstellung, die diesem Einfallswinkel, dem Polarisationswinkel entspricht, durch Hin- und Herdrehen des Analysators um seine Achse jeweils bis zum Verdunkeln oder bis zum ersten Sichtbarwerden des Nicolhalbkreises von beiden Seiten her und durch Mittelnehmen aus beiden Einstellungen, oder wir stellen eben nach dem Halbschattenprinzip noch genauer ein, indem wir aus der dunkelsten Nicolstellung den Analysator einmal rechts herum bis zur Halbschattengleichheit, einmal links herum bis zur Halbschattengleichheit drehen, beide Stellungen ablesen und dann aus ihnen das Mittel nehmen. Auf dieses Mittel wird der Analysator bleibend eingestellt. Sodann entfernen wir den reflektierenden Glaskörper, bringen das Fernrohr mit dem Analysator in die Richtung des Spaltrohres, so daß Spaltrohrachse und Fernrohrachse zusammenfallen, und drehen bei unverändertem Analysator das nun auf das Spaltrohr aufgesetzte polarisierende Nicol mit seinem Teilkreis in analoger Weise hin und her, um zwei seiner benachbarten Stellungen zu finden, die sich im Analysator durch Halbschattengleichheit zu erkennen geben; das Mittel aus beiden Einstellungen ergibt dann die zum Analysator gekreuzte Stellung des polarisierenden Nicols, auf die wir dieses Nicol einstellen. Da wir bei vollständigen Drehungen um 360° sowohl für die Analysatornicolals auch für die Polarisatornicol-Dunkelstellungen je 2 um 180° verschiedene Werte finden, die von je zwei Halbschatteneinstellungen eingeschlossen werden, so müssen je vier entsprechende Halbschatteneinstellungen beobachtet werden.

Nun wird der Soleil-Babinetsche Kompensator zwischen beide Polarisationsvorrichtungen gebracht, indem er vor dem Analysator auf das Goniometerfernrohr gesteckt wird, wie die Figur zeigt. Er ist um die Fernrohrachse drehbar; es können nämlich jetzt die optischen Achsen der Quarzplatten des Kompensators mit Hilfe des Halbschattenanalysators genauer parallel bzw. senkrecht zur Goniometerachse orientiert werden, als es wohl sonst möglich wäre, wie weiter unten gezeigt wird.

Bevor man aber weiß, welchen Phasendifferenzen die verschiedenen Kompensatorstellungen entsprechen, wird nur die Goniometerachse mit der Libelle vertikal und der Kompensator durch Auflegen der Libelle auf sein Gehäuse horizontal eingestellt. Dann werden Polarisator und Analysator um ihre Drehachsen um je 45° aus den oben gefundenen Stellungen in demselben Sinne gedreht und befestigt. Wenn nun durch den weit geöffneten Spalt Natriumlicht eingelassen wird, so tritt aus dem polarisierenden Nicol ein in seiner Schwingungsrichtung um 45° gegen die Goniometerdrehachse geneigtes Parallelstrahlenbündel aus und dies wird im Kompensator in zwei gleich starke senkrecht zueinander polarisierte Komponenten zerlegt, die sich beim Austritt aus dem Kompensator wieder zu einem einzigen geradlinig-, elliptisch- oder zirkularpolarisierten Bündel zusammensetzen, je nach der ihnen im Kompensator erteilten Phasendifferenz. Die Vorrichtung ist nunmehr für die Untersuchung des reflektierten elliptischpolarisierten Lichtes brauchbar, weil dies Licht durch den Kompensator in geradlinig polarisiertes verwandelt und dann mit Hilfe des Analysators untersucht werden kann.

3. Zuerst wird die Kompensatortrommelteilung ausgewertet, nämlich in Phasendifferenzen beider Komponenten durch π ausgedrückt; auch dies wird mit Hilfe des Analysators nach dem Verfahren der Halbschatteneinstellung ausgeführt: Der bewegliche Kompensatorkeil wird zuerst so lange verschoben, bis das Analysatornicol dunkel zeigt, dann wird er zuerst in der einen, nachher in der anderen Richtung weiter verschoben, bis der Analysator jedesmal Halbschattengleichheit erkennen läßt. Das Mittel aus beiden Einstellungen des Kompensatorkeiles ergibt die zur Dunkeleinstellung des Analysators gehörige Kompensatoreinstellung genauer, als wenn man auf Dunkelheit des Analysatornicols selber einstellen würde. Damit die Genauigkeit, die mit solchen Einstellungen erreicht wird, besser beurteilt werden kann, sollen in der nebenstehenden Tab. 1 je sechs Ablesungen der Trommelteile auf der Kompensatorschraubenspindel, wie sie den beiden oben erwähnten Halbschatteneinstellungen a) und b) entsprechen, und ebensolche sechs Ablesungen c) und d) für die um die Phasendifferenz 2π verschobenen Kompensatorstellungen angegeben werden:

Tabelle 1.

	a)	b)	c)	d)
	4121,7	4349,7	6805,6	7032,0
	4,4	50,6	6,8	0,8
	3,0	52,8	5,5	5,1
	4,5	49,7	6,8	1,1
	6,6	48,6	7,6	3,1
	6,9	50,4	7,6	4,9
Mittel	4124,52	4350,30	6806,65	7032,83
	4237,41		6919,74	

Die Differenz der beiden Hauptmittel, also 2682,33 Trommelteile des Kompensators, entspricht daher einer Phasenverschiebung von 2π. Man sieht, daß die größte Abweichung der einzelnen Einstellung vom zugehörigen Mittel nur etwa 1,04 Promille der gesuchten Differenz beträgt, so daß offenbar die Einstellung dieses Soleil-Babinetschen Kompensators mit Hilfe des Halbschattenanalysators weit genauer ist, als die Einstellung eines gewöhnlichen Babinetschen Kompensators mit Hilfe eines Nicols. Denn bei diesem muß man, der Phasendifferenz 2π entsprechend, jeweils um einen Interferenzstreifen verschieben, und bei ebenso zahlreichen Beobachtungen ist es wohl kaum möglich, genauer einzustellen, als daß die größte Abweichung der einzelnen Einstellungen vom Mittel höchstens noch $^1/_{50}$ Streifenbreite beträgt. Etwa 20mal genauer, das heißt einer tausendstel Streifenbreite entsprechend, läßt sich aber nach dem oben beschriebenen Verfahren mit dem Soleil-Babinetschen Kompensator und dem Halbschattenanalysator einstellen.

4. Die mit der Libelle gefundene Kompensatorstellung kann nun in folgender Weise korrigiert werden: Man dreht den Polarisator wieder um 45° zurück und stellt den Kompensator auf die Phasendifferenz π fest ein, d. h. man verschiebt diesen aus einer der beiden gefundenen Stellungen um 1341,2 Trommelteile. Nun werden die zugehörigen Halbschattenstellungen des Analysators gesucht. Ihr Mittel muß mit dem früher gefundenen Mittel der zum Polarisator gekreuzten Analysatorstellung genau übereinstimmen, sonst wird der Kompensator noch etwas um die Fernrohrachse gedreht, bis diese Bedingung erfüllt ist. Diese Einstellungsmethode des

Kompensators ist sehr empfindlich, läßt also große Genauigkeit zu. Meine Einzeleinstellungen des Analysators auf Halbschattengleichheit wichen bei diesen Justierungen höchstens um zwei Minuten vom Mittel ab und der Kompensator ließ sich leicht so drehen, daß die durch seinen Orientierungsfehler bewirkte Veränderung der Analysatoreinstellung nur etwa 0,2 Minuten betrug. (Gleichfalls brauchbar, wenn auch etwas weniger genau, ist die analoge Korrektion, wenn man den Polarisator auf 45° und den Kompensator wieder auf die Phasendifferenz π einstellt; der Analysator muß dann nicht gekreuzt mit dem Polarisator, sondern parallel zu ihm dunkel zeigen.) Weil ein Fehler in der Achsenrichtung des Kompensators in der Nähe des Haupteinfallswinkels stark falsche Werte für die gefundenen Phasenverschiebungen ergibt[1]), sollte auch mit dem Kompensator ein Teilkreis mit Präzisionsschraube und Nonius verbunden werden, wie beim Polarisator und beim Analysator. Nachdem die Einstellung des Kompensators korrigiert ist, dreht man Polarisator und Analysator wieder um 45° im selben Sinne. Ist einmal die zu der Phasendifferenz π beider Komponenten gehörige Kompensatorstellung bekannt, so wird man nach dem soeben beschriebenen genaueren Verfahren (ohne Libelle) den Kompensator einstellen, sobald die gekreuzte Polarisator- und Analysatorstellung gefunden ist.

5. Verschieben wir nun den Kompensatorkeil aus einer seiner beiden für die Phasendifferenz 2π benutzten Einstellungen oder aus der Einstellung für die Phasendifferenz π um den vierten Teil der für 2π geltenden Differenz, also um 670,6 Trommelteile, so wird einfallendes zirkularpolarisiertes Licht durch den Kompensator in geradlinigpolarisiertes verwandelt. Daher können wir nun mit dieser Einstellung unseres Polarimeters den Haupteinfallswinkel einer Metallreflexion und das zugehörige Hauptazimut in bekannter Weise bestimmen, eine Totalreflexion in Glas analog untersuchen usw.

6. Einstweilen interessierte ich mich für das Verhalten der beiden senkrecht und parallel zur Einfallsebene polarisierten Komponenten bei der gewöhnlichen Glasreflexion. Jamin hat gefunden, daß die Phasendifferenz dieser beiden Komponenten

1) Vgl. P. Drude, Wied. Ann. **34.** p. 491. 1888.

in der Nähe des Polarisationswinkels sehr rasch um π zunehme, fast sprungweise, und daß dem Polarisationswinkel die Phasendifferenz $\pi/2$ der beiden Komponenten entspreche, weshalb er den Polarisationswinkel, wie er sich aus Brewsters Gesetz ergibt, ohne weiteres als den Haupteinfallswinkel bezeichnete.[1]) Eine besondere Schwierigkeit liegt bei solchen Versuchen darin, daß die Intensität der einen Komponente bei der Reflexion unter dem Polarisationswinkel fast verschwindet, während die andere Komponente noch in voller Intensität reflektiert wird. Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn man die Polarisationsrichtung des zur Reflexion gelangenden Lichtes durch Drehung des Polarisators so ändert, daß beide reflektierten Komponenten gleiche Intensität erhalten[2]), wenn man also das polarisierende Nicol in dem Sinne dreht, daß die stärker reflektierte Komponente geschwächt, die schwächer reflektierte verstärkt wird. Zur Prüfung der Leistungsfähigkeit meines neuen Polarimeters schien es mir aber von größerem Interesse zu sein, die schwierigere Untersuchung mit zwei Einfallskomponenten gleicher Intensität durchzuführen. Ich stellte also, wie oben angegeben, das polarisierende Nicol auf 45°, den Kompensator auf die Phasendifferenz $\pi/2$ ein und untersuchte die Reflexion an einem gewöhnlichen Glasprisma genau so, wie man bei der Metallreflexion Haupteinfallswinkel und Hauptazimut aufsucht.

7. Um den Haupteinfallswinkel des benutzten Glases durch einen Vorversuch zu finden, drehte ich die reflektierende Glasfläche und das Goniometerfernrohr stufenweise weiter, bis jedesmal das aus dem Spaltrohr kommende Licht möglichst stark ins Fernrohr reflektiert wurde; das Suchen und die Beobachtung erfolgte hierbei immer ohne Okularspalt (vgl. p. 988). Gleichzeitig wurde der Analysator so weit um seine Achse gedreht, bis sein Nicol möglichst dunkel erschien. Man ist beim Haupteinfallswinkel angelangt, wenn das Analysatornicol die stärkste Verdunkelung zeigt. Diese dunkelste Nicolstellung läßt sich noch ziemlich gut abschätzen (vgl. p. 987). Genauer wird aber der Haupteinfallswinkel mit der Halbschatten-

1) J. Jamin, Pogg. Ann., Erg.-Bd. III. p. 250 ff. 1853.
2) P. Drude, Wied. Ann. **36**. p. 534. 1889.

einstellung des Analysators in folgender Weise gefunden: Bei dem durch den beschriebenen Vorversuch bestimmten Haupteinfallswinkel stellt man den Analysator auf seine dunkelste Nicolstellung ein, oder man stellt zwischen Dunkelstellung und Halbschattengleichheit ein, schiebt nun den Okularspalt ins Fernrohr ein und dreht dann bei unveränderlicher Analysatoreinstellung die reflektierende Fläche und das Fernrohr so weit in der einen Richtung um die Goniometerachse, bis man bei stärkster Lichtreflexion die Halbschatteneinstellung des Analysators wahrnimmt. Dann wird in der anderen Richtung nach der anderen Seite des Haupteinfallswinkels gedreht und die entsprechende Halbschatteneinstellung gesucht. Das Mittel aus beiden Einstellungen, die natürlich mehrfach wiederholt und abgelesen werden, ergibt den Haupteinfallswinkel, auf den man den reflektierenden Spiegel und das Fernrohr fest einstellt. Dreht man sodann den Analysator um seine Achse im einen und im anderen Sinne, so findet man gleichfalls zwei benachbarte Halbschatteneinstellungen, deren Mittel uns das Hauptazimut ergibt. In dieser Weise sind für jede Halbschattengleichheit je sechs Einstellungen und Ablesungen gemacht worden, und zwar für die Reflexion unter dem Haupteinfallswinkel nach der linken und für die Reflexion nach der rechten Seite, so daß sich aus der Berechnung der doppelte Wert des Haupteinfallswinkels ergibt. Tab. 2 stellt die abgelesenen Teilkreiswerte für den Haupteinfallswinkel dar und zwar a) und b) auf der linken Seite, c) und d) auf der rechten Seite. Die beiden Richtungen des Mittels von a) und b) und des Mittels von c) und d) schließen den Winkel der beiden unter den Haupteinfallswinkeln reflektierten Strahlen ein.

Tabelle 2.

	a)	b)	c)	d)
	139° 22,0′	157° 35,5′	267° 32,5′	285° 42,5′
	43,5	33,5	45,5	34,0
	24,0	23,0	48,0	35,0
	32,5	6,0	59,0	33,0
	33,0	17,0	54,0	38,0
	49,5	19,0	49,0	29,0
Mittel	139° 34,1′	157° 22,3′	267° 48,0′	285° 35,2′
	148° 28,2′		276° 41,6′	

Die Differenz beider Winkel ist 128° 13,4′, folglich der doppelte Haupteinfallswinkel 180° — 64° 6,7′ und der Haupteinfallswinkel selber 90° — 32° 3,35′ = 57° 56,65′. Die größte Abweichung einer Einstellung vom zugehörigen Mittel beträgt hier etwa 2,12 Promille der gesuchten Differenz, ist also doppelt so groß als die der Kompensatoreinstellungen. Dennoch darf wohl auch diese Einstellungsgenauigkeit noch als eine sehr gute bezeichnet werden, wenn man bedenkt, daß bei jeder Fernrohreinstellung und -ablesung sowohl das Fernrohr als auch das Prismentischchen um die Goniometerachse gedreht wurden und daß mir kein anderes Mittel der Orientierung des Prismentischchens zu Gebote stand, als die Stelle größter Helligkeit des reflektierten Lichtbündels aufzusuchen, zweifellos ein sehr unsicheres Verfahren, das durch die Anordnung einer automatischen Drehvorrichtung für das Prismentischchen nach Art der Konstruktion von Littrows[1]) bedeutend verbessert werden könnte.

Tab. 3 gibt die Ablesungen für die Halbschatteneinstellungen bei den Hin- und Herdrehungen des Analysators um seine Achse, wenn das Fernrohr auf den Haupteinfallswinkel fest eingestellt ist. Der Mittelwert dieser Ablesungen ist das Hauptazimut. a) und b) sind die Halbschatteneinstellungen des Analysators bei der Reflexion unter dem Haupteinfallswinkel nach der linken Seite, c) und d) die Einstellungen bei der Reflexion nach der rechten Seite.

Tabelle 3.

	a)	b)	c)	d)
	86° 24′	101° 24′	86° 9′	101° 28′
	29	24	2	28
	26	21	7	21
	18	22	9	24
	24	27	7	14
	15	27	27	22
Mittel	86° 22,7′	101° 24,2′	86° 10,2′	101° 22,8′
	93° 53,4′		93° 46,5′	

Bezüglich der Genauigkeit dieser Einstellungen fällt die sechste Ablesung der Reihe c) stark aus der Gleichmäßigkeit

1) Müller-Pouillet-Pfaundlers Lehrb. d. Phys. 10. Aufl. Bd. II. 1. p. 601/2. 1907.

der sonstigen Abweichungen vom Mittel heraus. Wahrscheinlich war hier mein Auge durch zu langes Beobachten des Halbschattens ermüdet; in der Tat ist es besser, bei der einzelnen Einstellung sich nicht zu lange aufzuhalten, weil schließlich die Einstellung nicht genauer, sondern — eben wegen der Ermüdung — ungenauer wird, außer wenn man sich die Zeit nicht reuen läßt, immer wieder Ruhepausen zu machen (vgl. p. 1006). Sonst entspricht die Genauigkeit dieser Einstellungen durchaus derjenigen der Einstellungen auf den Haupteinfallswinkel. Als Mittel des Hauptazimuts erhalten wir 93° 50′.

8. Es könnte auffallen, daß die Einstellungsgenauigkeit bei der Kompensatorverschiebung größer ist als die bei der Ermittelung des Haupteinfallswinkels und des Hauptazimuts. Der Grund liegt für den Haupteinfallswinkel, wie schon erwähnt, teilweise darin, daß es ohne besondere Vorrichtungen nicht möglich ist, das Prismentischchen immer genau um die Hälfte der Drehung des Fernrohres mit zu drehen; teilweise fällt aber die größere Ungenauigkeit bei beiden Winkeleinstellungen der reflektierenden Glasfläche zur Last. Wenn die Glasfläche nicht vollkommen eben ist, werden die unter gleichem Winkel einfallenden Strahlen unter verschiedenen Winkeln reflektiert und sie beleuchten dann die Rauchglasplatte und das Analysatornicol ungleichmäßig. Man hat daher die mehr oder weniger ungleichmäßig beleuchteten Halbkreise des Analysatorgesichtsfeldes zu vergleichen, was natürlich schwierig ist und zu fehlerhaften Einstellungen Veranlassung gibt. Dieser Nachteil einer mangelhaft ebenen Spiegelfläche macht sich auch bei den Kompensatoreinstellungen geltend, wenn man nicht wie hier mit einer bestimmten Kompensatoreinstellung ($\pi/2$) den Haupteinfallswinkel und das Hauptazimut sucht, sondern die verschiedenen Phasendifferenzen beider Komponenten bei verschiedenen Einfallswinkeln ermitteln will. Als ich zum erstenmal ungleichmäßig beleuchtete Halbschattenflächen im Analysator wahrnahm, glaubte ich, der Kompensator oder der Analysator seien nicht ganz tadellos gearbeitet. Erst später erkannte ich die Bedeutung möglichst ebener und gleichmäßig reflektierender Spiegelflächen, die natürlich um so mehr in Betracht kommt, bei je größerem Einfallswinkel

man beobachtet, weil eine um so größere Spiegelfläche zur Reflexion herangezogen wird.

Vorliegenden Messungen zufolge ist mein von Schmidt & Haensch hergestelltes Halbschattenpolarimeter nebst zugehörigem Soleil-Babinetschen Kompensator nicht nur in vorzüglicher Weise gearbeitet, sondern auch, wie ich bestimmt glaube, zu Präzisionsmessungen bei elliptischpolarisiertem Licht sehr geeignet. Meines Erachtens liefern diese Apparate unter sonst gleichen Umständen viel genauere Werte, als der gewöhnliche Babinetsche Kompensator oder als der Soleil-Babinetsche Kompensator in Verbindung mit einem gewöhnlichen Analysatornicol. Ohne den Kompensator kann mein Polarimeter zur Messung der Drehung geradlinigpolarisierten Lichtes verwendet werden, wie die anderen Halbschattenpolarimeter.

Halensee-Berlin, Juni 1908.

(Eingegangen 1. Juli 1908.)

---

8. *Über die Polarisation des Lichtes bei der Glasreflexion;*
von L. Zehnder.

1. In der vorhergehenden Arbeit[1]) suchte ich die Brauchbarkeit meines neuen Halbschattenpolarimeters für die Untersuchung elliptisch polarisierten Lichtes nachzuweisen. Ich habe mit derselben Meßmethode und mit denselben Apparaten des Kaiserl. Telegraphen-Versuchsamtes die gewöhnliche Reflexion geradlinig polarisierten Lichtes an Glasoberflächen weiter untersucht, namentlich um die Abhängigkeit der Phasendifferenz der senkrecht und parallel zur Einfallsebene polarisierten Komponenten eines reflektierten Lichtbündels vom Einfallswinkel genauer kennen zu lernen und um mich davon zu überzeugen, ob wirklich genau bei dem aus dem Brewsterschen Gesetz sich ergebenden Polarisationswinkel die Phasendifferenz dieser beiden Komponenten $\pi/2$ sei, d. h. ihr Gangunterschied einer Viertelwellenlänge entspreche, wie Jamin aus seinen Versuchen geschlossen hat.[2])

Mit Hilfe einer auf dem Prismentischchen des Goniometers befestigten reflektierenden Glasfläche wird zuerst der Analysator, dann werden das polarisierende Nicol und der Kompensator so orientiert, wie es in der vorhergehenden Arbeit angegeben ist. Nachdem die Trommelteilung des Kompensators ausgewertet ist, befestigt man den zu untersuchenden Spiegel so auf dem Prismentischchen, daß die Drehachse des Goniometers durch die reflektierende Fläche geht und diese möglichst in zwei Hälften teilt. Nachdem also eine horizontale Kante der reflektierenden Fläche mit der Mitte des Prismentischchens zum Zusammenfallen gebracht worden ist, schiebt man entweder ins Fernrohr oder ins Spaltrohr ein Autokollimationsokular und läßt die horizontalen Fäden des gespiegelten und

1) L. Zehnder, Ann. d. Phys. 26. p. 985. 1908.
2) J. Jamin, Pogg. Ann. Erg.-Bd. III. p. 250 ff. 1853.

des wirklichen Fadenkreuzes zusammenfallen. Im ersteren Fall sind der Analysator und der Kompensator, im zweiten Fall ist der Polarisator hierbei abzunehmen, weil ihre optischen Teile das Bild des Fadenkreuzes etwas verschieben könnten. Ich habe mich durch mehrfaches Abnehmen und Wiederaufsetzen des Kompensators und des Analysators überzeugt, daß hernach ihre Ablesungen bei derselben Einstellung des reflektierenden Körpers nur wenig anders ausfallen. Immerhin sind die Abweichungen so groß, daß sie nicht unbedingt in den Bereich der Ablesungsfehler fallen, weshalb ich die Unveränderlichkeit der Orientierung des reflektierenden Körpers während der Versuche in folgender Weise prüfte bzw. eine Korrektion vornahm, wenn es nötig war: Ich stellte zuerst ohne Analysator und Kompensator die reflektierende Fläche mit dem Autokollimationsokular richtig ein, so daß die horizontalen Fäden des wirklichen und des gespiegelten Fadenkreuzes sich genau deckten. Dann setzte ich den Analysator und den Kompensator möglichst sorgfältig auf das Fernrohr, ohne sonst etwas zu ändern, drehte nun aber die Kompensatorschraube und den Analysator so weit, bis ich durch Kompensator und Analysator hindurch wieder ein brauchbares Spiegelbild des Fadenkreuzes erhielt, dessen Horizontalfaden mit dem Horizontalfaden des wirklichen Fadenkreuzes zusammenfiel. Diese Bedingung ließ sich leicht erfüllen.[1]) Ob ich nun ohne Analysator und Kompensator oder mit diesen die reflektierende Fläche orientierte, stets erhielt ich für den gespiegelten Horizontalfaden dieselbe Einstellung. Daher konnte für alle Beobachtungsreihen die Prüfung und die Korrektion dieser Fadenkreuzeinstellung vorgenommen werden, ohne daß dabei der Analysator und der Kompensator zu entfernen waren, wenn nur diese beiden Apparate zuvor auf ihre oben erwähnten bestimmten Einstellungen gebracht worden waren.

2. Nach der notwendigen Orientierung der reflektierenden Glasfläche wird der Winkel zwischen Spaltrohr und Fernrohr so eingestellt, daß er gleich dem Doppelten des Einfallswinkels

1) Wäre dies nicht der Fall, so wären entweder der Kompensator oder der Analysator vom Optiker zu korrigieren, je nachdem der eine oder der andere den größeren Fehler hätte, oder die analoge Orientierung wäre vom Spaltrohr aus vorzunehmen.

ist, bei dem man untersuchen will. Dann entfernt man das Fernrohrokular und dreht das Prismentischchen so weit, daß man das aus dem Spaltrohr kommende, an der Fläche reflektierte Lichtbündel durch den Analysator möglichst hell und zentral gespiegelt sieht. Nach dem Einschieben des Okularspaltes ist die Einstellung des Prismentischchens noch zu korrigieren. Hierauf verstellt man den Kompensator und den Analysator abwechslungsweise so lange, bis das Analysatornicol möglichst dunkel erscheint. Damit sind dann die vorläufigen Werte der Phasenverschiebung beider Komponenten und des Azimuts des aus ihnen zusammengesetzten geradlinig polarisierten Lichtes gefunden. Genauer stellt man mit Hilfe des Halbschattenprinzips ein, so wie es schon in der vorhergehenden Arbeit gezeigt worden ist. Man stellt nämlich den Analysator auf den soeben vorläufig ermittelten Dunkelwert seines Nicols ein und verschiebt nun den beweglichen Kompensatorkeil zuerst in der einen Richtung bis zur Halbschattengleichheit des Analysators, dann in der anderen Richtung wieder bis zur Halbschattengleichheit, und stellt den Kompensator auf das Mittel aus diesen seinen beiden Einstellungen bleibend ein, das uns die Phasendifferenz beider Komponenten ergibt. Dann wird der Analysator im einen Sinne und im anderen Sinne um seine Achse jeweils bis zur Halbschattengleichheit gedreht; das Mittel aus beiderlei Einstellungen ergibt das gesuchte Azimut. Jede von diesen Einstellungen wurde bei allen meinen Messungen dreimal gemacht. Die Mittel aus je 2×3 Einstellungen stehen in der nachfolgenden Tab. 1 und es stellen dar: Die Zahlen der 1. horizontalen Reihen die Einfallswinkel ε, die Zahlen der 2. Reihen die Mittel der Kompensatortrommelablesungen $\varkappa$, die Zahlen der 3. und der folgenden Reihen die Mittel der Analysatorablesungen α, wobei bemerkt werden muß, daß bei der Analysatornicolstellung, bei der vertikal polarisiertes Licht am besten hindurchgelassen wurde, sein Teilkreis $91^0\ 48{,}75'$ zeigte. Um also die Angaben des Analysators auf Azimute zu bringen, wären sämtliche Zahlen der dritten und der folgenden horizontalen Reihen um $1^0\ 48{,}75'$ zu verkleinern. Wenn es uns aber nur auf den Verlauf der Änderungen ankommt, ist diese Verkleinerung der Werte nicht erforderlich.

Tabelle 1.

ε	28° 18,5′	33° 18,5′	38° 18,5′	43° 18,5′	48° 18,5′	53° 18,5′
$\varkappa_1$	5586,0	5584,7	5590,1	5569,1	5561,6	5512,8
α_1	129° 41,5′	125° 27,8′	120° 22,2′	114° 40,3′	107° 42,0′	100° 12,3′
ε	55° 53′	56° 53′	57° 29′	57° 53′	58° 14′	58° 34′
$\varkappa_1$	5418,9	5339,2	(5206,0)	5073,4	(4922,0)	(4780,0)
α_1	96° 9,3′	94° 34,8′	93° 54,5′	{ 93° 35,2′ { 93 20,8 { [92 41,5] { [93 33,7]	93° 34,7′	93° 48,7′
ε	58° 53′	59° 14′	59° 29′	59° 44′	59° 53′	
$\varkappa_1$	4686,9	(4600,0)	(4550,0)	(4520,0)	4490,9	
α_1	93° 44,5′	94° 15,0′	94° 36,5′ [94 26,7]	94° 50,3′ [94 56,5]	95° 13,0′	
ε	55° 53′	56° 23′	56° 53′	57° 23′	57° 53′	58° 23′
$\varkappa_2$	(4077,0)	(4050,0)	(4000,0)	(3910,0)	(3730,0)	(3530,0)
α_2	87° 37,8′ [87 56,7]	88° 19,7′ [88 43,7]	89° 8,5′ [89 48,2]	89° 42,3′ [89 58,8]	{ 90° 6,0′ { 90 13,0 { [90 12,7] { [90 23,7]	90° 4,5′ [90 6,5]
ε	58° 53′	59° 23′	59° 53′	60° 53′	61° 53′	62° 53′
$\varkappa_2$	(3350,0)	(3221,8)	3136,5	3103,5	3052,4	3009,6
α_2	89° 52,0′ [90 2,5]	89° 5,7′ [89 29,5]	{ 88° 18,5′ { 88 27,2 { 88 21,7	86° 49,0′	85° 14,3′	83° 27,5′
ε	63° 53′	66° 12′	71° 12′	76° 12′	81° 12′	
$\varkappa_2$	3001,5	2977,3	2956,8	2951,8	2950,3	
α_2	81° 58,3′	77° 32,3′	69° 31,0′	61° 35,2′	54° 22,3′	

Die Werte der Einfallswinkel dieser Tabelle sind so gewählt, daß die Stufen aufeinander folgender Winkel im allgemeinen um so kleiner sind, je näher die Winkel dem Haupteinfallswinkel liegen. Die Werte der oberen Hälfte der Tabelle

sind in der Richtung von kleinen zu großen Einfallswinkeln, die Werte der unteren Hälfte in umgekehrter Richtung beobachtet. Bei den einander nahestehenden Endwerten beider Tabellenhälften findet man gleiche Einfallswinkel, denen aber ganz verschiedene Kompensatoreinstellungen $\varkappa_1$ $\varkappa_2$ und ver-

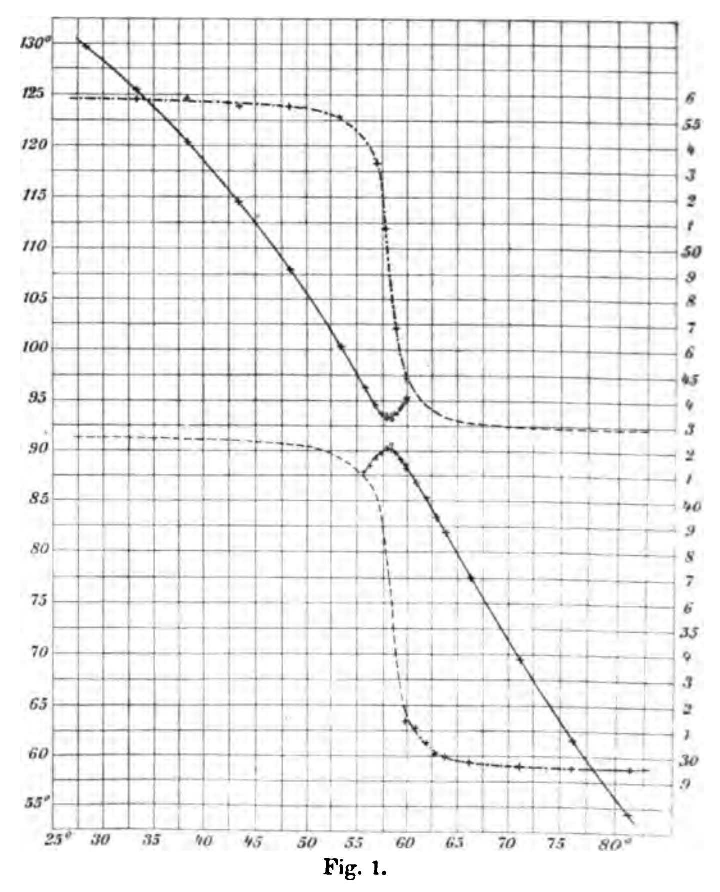


Fig. 1.

schiedene Analysatoreinstellungen α_1 α_2 in der oberen und in der unteren Tabellenhälfte entsprechen, so daß weder die Kompensator- noch die Analysatorkurven, die aus beiden Tabellenhälften konstruiert werden (Fig. 1), in stetiger Weise ineinander übergehen. In der Figur sind die Einfallswinkel die Abszissen, die Kompensatorablesungen einerseits, die

Analysatorablesungen andererseits die Ordinaten. Wir betrachten zuerst die beiden oberen Kurven für kleinere Einfallswinkel, die strichpunktierte Kompensatorkurve[1]) und die ausgezogene Analysatorkurve. (Alle vier Kurven sind zum Zwecke besserer Vergleichung einander möglichst nahe in das Koordinatensystem eingezeichnet.) Den Polarisationswinkel suchen wir da, wo die vertikal polarisierte Komponente nahezu verschwindet, also nach unserer Figur bei einem Einfallswinkel von etwa 58° 0'. Den Haupteinfallswinkel suchen wir da, wo die beiden Komponenten des reflektierten Lichtbündels einen Gangunterschied von einer Viertelwellenlänge besitzen, hier bei der Kompensatoreinstellung 3590,0, wie sich aus den Kompensatorkurven als bester Wert ergibt.[2]) Da der Gangunterschied beider Komponenten beim Einfallswinkel Null verschwindet, beim Einfallswinkel 90° aber einer Halbwelle gleich kommt, so können wir aus der Kurve und aus den Kompensatorverschiebungen, die einer Wellenlänge entsprechen (vgl. p. 991), leicht den Kurvenpunkt bestimmen, der einer Viertelwellenlänge Gangunterschied zukommt: Wir finden ihn beim Einfallswinkel 58° 15'. Der Unterschied beider der Figur entnommenen Winkel 58° 0' und 58° 15' ist nicht groß, er beträgt 15', und man kann daher die Vermutung Jamins, der Polarisationswinkel einer Substanz sei ihrem Haupteinfallswinkel gleich, im Hinblick auf die vorliegenden Kurven nicht von der Hand weisen und zwar um so weniger, als doch die Analysatorkurve ein ziemlich breites Minimum besitzt, das auch den Einfallswinkel 58° 15' noch in sich aufnimmt. Ganz dasselbe Ergebnis liefern die beiden unteren Kurven der Figur, die den großen Einfallswinkeln entsprechen. Diese durch die

1) Soweit die Kompensatorkurven nicht beobachtet sind, habe ich sie in einfacher Strichelung fortgesetzt, indem ich die dort wirklich beobachtete Kompensatorkurve um den der Phasendifferenz π entsprechenden Wert im Koordinatensystem hinauf- oder hinunterschob.

2) Dieser Wert zeigt von dem der vorhergehenden Arbeit eine ziemliche Abweichung (3566,8 aus 4237,4 — 670,6, vgl. p. 991, 992), die davon herrührt, daß ich bei den Orientierungen der ersten Versuche noch nicht denselben Grad der Präzision erreicht hatte, wie bei den letzten Versuchen; in der vorhergehenden Arbeit habe ich aber die Orientierungsart beschrieben, die sich als die beste bewährt hat.

Jaminschen und durch meine Versuche wahrscheinlich gemachte Gleichheit des Polarisations- und des Haupteinfallswinkels für Glas (und vielleicht für alle durchsichtigen Substanzen) ist jedenfalls von Bedeutung. Sie sagt aus: Bei jedem Einfallswinkel erhält man eine bestimmte Phasendifferenz beider reflektierten Komponenten, der parallel und der senkrecht zur Einfallsebene polarisierten; wenn aber diese Phasendifferenz $\pi/2$ beträgt, wird die letztere Komponente am wenigsten reflektiert, dringt am stärksten in die Substanz ein. Es scheint genauerer Prüfung wert, ob dieses Zusammenfallen für alle durchsichtigen Substanzen gilt und wie es sich in dieser Beziehung mit den metallisch reflektierenden Substanzen verhält. Mit meinem Halbschattenanalysator lassen sich diese Verhältnisse gewiß viel genauer untersuchen, als es bis dahin möglich war.

3. Zu den Zahlen der Tab. 1 ist im einzelnen noch folgendes zu bemerken: Die unterstrichenen Kompensatormittelwerte sind nicht wie die übrigen nur aus sechs, sondern aus 12 Einzelablesungen gewonnen. Wurde nämlich hier nach dem oben angegebenen Verfahren das Analysatornicol auf Dunkel gestellt, so änderte sich seine (geringe) Helligkeit bei den Verschiebungen des Kompensatorkeiles so wenig, daß keine Halbschattengleichheit mehr zustande kam. Daher drehte ich hier den Analysator zuerst im *einen* Sinne gegen die Nähe der Halbschattengleichheit und suchte die dazu gehörigen Kompensatoreinstellungen für Halbschattengleichheit, aus denen ich das Mittel bildete; dann drehte ich den Analysator im *anderen* Sinne über seine Dunkelstellung hinaus in die analoge symmetrische Stellung und suchte in dieser das entsprechende Kompensatormittel. Das Gesamtmittel aus diesen beiden fast übereinstimmenden Einzelmitteln ergab mir dann die wirkliche Phasendifferenz der beiden Komponenten. Hier 12 Einzelablesungen zur Mittelbildung heranzuziehen hatte um so mehr Berechtigung, weil eben bei diesen Einstellungen die Nicolhelligkeit durch die Kompensatorverschiebungen nur wenig geändert wurde, so daß die Einstellungen entsprechend schwieriger und weniger genau wurden. Um hierbei wenigstens die größtmögliche Genauigkeit zu erzielen, drehte ich den Analysator jeweils gerade so weit gegen seine Halbschatten-

stellung hin, daß die für Halbschattengleichheit nötigen beiderseitigen Kompensatoreinstellungen um die Phasendifferenz π auseinander lagen. Denn in diesen Stellungen ändert eine kleine Verschiebung des Kompensators die Helligkeit des Analysatornicols am stärksten, bei den doppelt so weit auseinander liegenden Kompensatorstellungen wären die Änderungen am geringsten. Bei einigen Kompensatorwerten (in unmittelbarer Nähe des Haupteinfallswinkels) wurde freilich nicht in der soeben beschriebenen Weise von zwei Analysatorstellungen ausgegangen, die symmetrisch zur Analysatordunkelstellung lagen, sondern von zweien, die beide durch Drehen des Analysators aus seiner Dunkelstellung nach *derselben* Seite hin erhalten wurden. Die in solcher Weise beobachteten Kompensatorwerte passen aber nicht weniger gut als die anderen in die Tabelle und in die Kurven hinein. Diese Prüfung unternahm ich nämlich, weil man in der Nähe des Haupteinfallswinkels durch Drehung des Analysators um mehrere Grade im einen Sinne in das Gebiet der oberen, im anderen Sinne in das Gebiet der unteren Kompensatorkurve der Zeichnung gelangt. Dementsprechend geht das Analysatornicol bei der Verschiebung des Kompensators um dieselben Beträge im einen Falle von Halbschattengleichheit zu Halbschattengleichheit durch Dunkel, im anderen Falle aber durch Hell hindurch. Es entspricht dies dem Sprung um den Gangunterschied $\lambda/2$ beider Strahlen, wenn man für denselben Einfallswinkel den Analysator auf einen Punkt der oberen oder auf einen Punkt der unteren Analysatorkurve einstellt, wie auch aus der Figur ersichtlich ist.

Die in runde Klammern ( ) eingeschlossenen Kompensatorwerte sind nicht in der beschriebenen Weise bestimmt, sondern einfach den vorliegenden Kurven der Figur entnommen, gegebenenfalls unter Subtraktion oder Addition des dem Gangunterschied $\lambda/2$ entsprechenden Wertes der Kompensatorverschiebung zur experimentell für den betreffenden Winkel ermittelten anderen Kompensatorkurve. Die in eckige Klammern [ ] eingeschlossenen Analysatorwerte sind nicht durch die beschriebenen Halbschatteneinstellungen, sondern durch Analysatornicol-Dunkeleinstellungen nach Art der gewöhnlichen Nicoldunkeleinstellungen (vgl. p. 987) gewonnen worden. Sie sollen

zeigen, daß beiderlei Einstellungsarten zu denselben Mittelwerten führen, soweit es die Fehlergrenze voraussehen läßt, daß also meiner Halbschattenmethode kein wesentlicher systematischer Fehler anhaftet. Allerdings sind die Dunkelwerte im allgemeinen um ein geringes größer als die Halbschattenwerte; jene Werte sind aber selbstverständlich ungenauer als diese, und außerdem ist es leicht möglich und sogar wahrscheinlich, daß ich beim Rechtsherumdrehen auf größte Dunkelheit leichter den Teilkreis etwas über das Ziel hinausschob, als bei dem unbequemeren Linksherumdrehen.

Wo mehrere Analysatorablesungen ohne oder mit eckigen Klammern bei demselben Einfallswinkel stehen, sind sie an verschiedenen Tagen, nach dem Verstellen und Abreiben des reflektierenden Glaskörpers, nach dem Herabnehmen des Kompensators oder des Analysators und des Kompensators erhalten worden, als Kontrollwerte. Man sieht, daß diese in verschiedener Weise erhaltenen Werte ziemlich gut miteinander übereinstimmen.

4. Die Genauigkeit der Einstellungen war begreiflicherweise für verschiedene Einfallswinkel verschieden. Die Kompensatorkurven fallen in der Nähe des Haupteinfallswinkels sehr rasch ab, weshalb hier die Kompensatoreinstellungen ungenauer sind als bei anderen Winkeln. Bei den Analysatorkurven ist wegen ihres horizontalen Verlaufes in der Nähe des Haupteinfallswinkels die Einstellungsgenauigkeit hier umgekehrt größer. Es schien mir nun nicht wichtig genug, alle abgelesenen Zahlen oder auch nur einen größeren Teil derselben zu veröffentlichen, weil diese Zahlen doch nur einen speziellen, für den bestimmten untersuchten Glaskörper gültigen Wert haben. Über die Einzelablesungen gibt ja auch die vorhergehende Arbeit Aufschluß. Dagegen mag erwähnt werden, daß bei sorgfältigsten (aber zeitraubenderen) Einstellungen des Analysators nach jedesmaligem Ausruhen seine Einzeleinstellungen beispielsweise nur um 1′ voneinander, also nur etwa um 0,12 Promille des zu suchenden Mittelwertes von diesem abwichen; die schlechtesten Analysatoreinstellungen derselben Reihe wichen dagegen um 26′ voneinander, also um etwa 3,2 Promille des zu suchenden Mittelwertes von diesem ab. Solche schlechteren Werte (von insgesamt 228 Einstellungen

ergaben sich namentlich nach zu langem andauernden Einstellen und daraus folgender Ermüdung, oder wenn der Natriumvorrat schon zu sehr aufgezehrt und die Lichtintensität zu klein geworden war. Die besten Kompensatoreinstellungen wichen um 0,34 Promille, die schlechtesten (von insgesamt 150 Einstellungen) um nahezu 0,85 Proz. des für den Gangunterschied λ zu suchenden Mittelwertes von diesem ab, letzteres namentlich beim steilen Kurvenabfall. Auch die Kompensatoreinstellungen lassen sich aber weit genauer ausführen, wenn man mehr Zeit auf die Beobachtungen verwendet, oder wenn man sich an Halbschatteneinstellungen mehr und mehr gewöhnt hat. Die bei weitem Okularspalt ins Auge gelangende Lichtmenge ist groß genug, um ebenso bequem wie bei anderen Halbschattenapparaten einstellen zu können.

5. Schon früher (p. 987) habe ich erwähnt, daß man den Analysator auch auf stärkste Verdunkelung seines Nicols statt auf Halbschattengleichheit einstellen und daß man dabei gleichfalls eine größere Genauigkeit erwarten könne, als beim einfachen als Analysator verwendeten Nicol. Beim Einfallswinkel 59° 53′ habe ich drei verschiedene Einstellungsarten 1 bis 3 ausprobiert und die nebenstehenden Mittel α aus je 6 Ablesungen, sowie die größten Differenzen δ der Einzeleinstellungen vom Mittelwert gefunden, nämlich:

1. Einstellung auf das letzte Verschwinden des Nicolhalbkreises beim Übergang von Hell zu Dunkel, abwechselnd von beiden Seiten her:

	87° 34′	88° 37′	
	38	33	
	18	89 14	
Mittel	87° 30′	88° 48′	α = 88° 9,0′; δ = 4,8 Promille.

2. Einstellung auf das erste Erscheinen des Nicolhalbkreises beim Übergang von Dunkel zu Hell, abwechselnd nach beiden Seiten hin:

	85° 47′	90° 59′	
	56	39	
	47	91 13	
Mittel	85° 50′	90° 57′	α = 88° 23,5′; δ = 3,3 Promille.

3. Einstellung auf Halbschattengleichheit zu beiden Seiten der Dunkelstellung:

	80° 50′	96° 4′
	47	95 59
	52	96 11
Mittel	80° 49,7′	96° 4,7′ $\alpha = 88° 27,2'$; $\delta = 1,2$ Promille.

Man sieht, daß auch die beiden durch Nicoldunkeleinstellung erhaltenen Werte des Azimuts α genügend mit den anderen in der Tabelle für den genannten Winkel angegebenen Werten übereinstimmen, und daß also nicht etwa zu befürchten ist, die Halbschatteneinstellungen geben ganz andere Mittelwerte als die Nicoldunkeleinstellungen selber.

6. Ein Fehler in der Einstellung des Kompensatorkeiles kann in der Nähe des Haupteinfallswinkels auf die Analysatoreinstellung, also auf das beobachtete Azimut, nur von geringem Einfluß sein, wie aus den Kurven der Fig. 1 ersichtlich ist: Bei großen Änderungen der Kompensatorwerte $\varkappa$ ändern sich die Analysatorwerte α nur wenig, weil hier die Analysatorkurven ihre Maximal- bzw. ihre Minimalwerte haben. In der Tat fand ich beim Einfallswinkel 57° 53′ die beiden Azimutwerte:

93° 20,8′ und 90° 13,0′,

wenn ich den Kompensatorkurven die Werte:

5073,4 und 3730,0

entnahm und den Kompensator auf diese einstellte. Änderte ich dagegen die Kompensatoreinstellungen um 30—50 Trommelteile, also z. B. auf die Werte:

5040,5 und 3782,9,

so erhielt ich die etwas anderen Azimutwerte:

93° 21,7′ und 90° 9,0′.

7. Um zu prüfen, ob Drehungen des Kompensators um die Fernrohrachse einen größeren Einfluß haben, drehte ich den Kompensator um etwa einen Grad im einen Sinne, dann um etwa einen Grad im anderen Sinne über seine zur Goniometerachse senkrechte Stellung hinaus und erhielt mit dem Analysator die abweichenden Azimute:

94° 32,5′ und 90° 44,8′

bei der einen, aber

92° 35,8′ und 89° 42,2′

bei der anderen Drehrichtung. Diese Orientierung des Kompensators hat daher, wie sich erwarten ließ, einen großen Einfluß auf das Resultat; die Azimutänderung würde z. B. bei zirkularpolarisiertem reflektierten Licht der genannten Kompensatordrehung unmittelbar gleich sein. Ursprünglich hatte ich mit einer Kompensatororientierung gearbeitet, die nach der mechanischen Bearbeitung der Metallteile des Kompensators und des Goniometers möglichst gut gewählt worden war. Ich stellte dann die Goniometerachse mit der Libelle vertikal und das Kompensatorgehäuse mit derselben Libelle horizontal. Zuletzt orientierte ich aber den Kompensator immer in der Weise, daß ich nach der Bestimmung der gekreuzten Stellung von Polarisator und Analysator (der eine vertikal, der andere horizontal) den Kompensator zwischen sie hineinbrachte und um die Fernrohrachse so lange drehte, bis der Analysator wieder dieselben Halbschattenstellungen aufwies, wie ohne den Kompensator.

8. Von der vorläufigen Voraussetzung[1]) ausgehend, daß das von durchsichtigen Substanzen unter ihrem Polarisationswinkel zurückgeworfene Licht vollständig geradlinig polarisiert sei, unter dem Einfallswinkel also, für den nach dem Brewsterschen Gesetz der in die Substanz eindringende und der zurückgeworfene Strahl aufeinander senkrecht stehen, hatte ich zuerst mit einer der Goniometerachse parallelen Glasfläche, in die ich aus dem Spaltrohr Licht etwa unter dem Polarisationswinkel einfallen ließ, den Analysator nur in die *Nähe* seiner Dunkeleinstellung gebracht; dann schob ich das polarisierende Nicol ein und orientierte durch seine Hin- und Herdrehungen bis zur Halbschattengleichheit des den reflektierten Strahl aufnehmenden Analysators vorerst dieses. Nachher suchte ich erst die zum Polarisator senkrechte Analysatorstellung nach dem Halbschattenprinzip auf, ohne die reflektierende Glasfläche. Als ich später sah und auch in der Literatur namentlich durch Jamins Arbeiten bestätigt fand, daß das vom Glas unter seinem Polarisationswinkel reflektierte Licht niemals vollständig polarisiert sei, wie auch aus meinen Kurven Fig. 1 zu ersehen ist, so stellte ich nun zuerst den

1) F. Kohlrausch, Lehrb. der prakt. Physik, 10. Aufl. p. 305. 1905.

Analysator mit Hilfe der Glasreflexion nach dem Halbschattenprinzip genau auf Dunkel ein, dann erst den Polarisator. Dabei erhielt ich eine um 2° 42′ von der früheren verschiedene Einstellung des Polarisators. Nun mußte ich durch Drehungen des Polarisators um die Spaltrohrachse untersuchen, ob nicht etwa die ins Glas eindringende Komponente doch beim Polarisationswinkel für die Reflexion vollständig verloren gehe. Die Einstellungen wurden beim Einfallswinkel 58° 9′ gemacht, der nach den damaligen Messungen dem Polarisationswinkel am besten zu entsprechen schien. Ich fand für die Nicolstellungen ν des Polarisators und für die der Fig. 1 entnommenen zu 58° 9′ gehörenden Kompensatorstellungen $x_1 = 3620{,}0$ und $x_2 = 4962{,}3$ die entsprechenden Azimute α_1 und α_2, wie sie in nebenstehender Tab. 2 angegeben sind:

Tabelle 2.

ν	122° 48′	142° 24′	143° 54′	145° 24′	160° 0′
α_1	91 45,3′	90 36,2′	90 21,0′	90 20,7′	88 37,2′
α_2	92 15,3	93 26,2	93 32,3	93 42,3	95 43,3
δ	30,0	2 50,0	3 11,3	3 21,6	7 6,1

Dabei entspricht der Winkel 143° 54′ der Polarisatorstellung, die zuerst als die richtige erschien, und bei der deshalb alle Beobachtungen, wie sie in der Tab. 1 enthalten sind, ausgeführt wurden. Wenn dagegen das einwandfreiere in der vorhergehenden Arbeit (p. 988) angegebene Einstellungsverfahren für Analysator und Polarisator durchgeführt wurde, so erhielt man 141° 12′ als Winkel, auf den der Polarisator einzustellen war, sofern das in die spiegelnde Fläche einfallende Licht genau unter 45° zur Einfallsebene geradlinig polarisiert sein sollte. Aus den Differenzen δ der beiden Azimute für die beiden um $\lambda/2$ verschiedenen Kompensatoreinstellungen x_1 und x_2 (auf annähernd $\lambda/4$ und auf $3\lambda/4$ Gangunterschied beider Strahlen) ersieht man, daß diese Differenz in dem weiten Bereich obiger Messungen doch nie Null wird; für den richtigen Einfallswinkel 141° 12′ interpolieren wir für δ 2° 37,4′, so daß also die unter dem Polarisationswinkel nahezu verschwindende (senkrecht zur Einfallsebene polarisierte) reflektierte Komponente das Azimut des reflektierten Lichtes doch immer

noch um $1^{\circ}\,18{,}7'$ zu drehen vermag. Von einem völligen Verschwinden dieser Komponente kann also niemals die Rede sein. Man sieht aber, daß das Azimut des einfallenden Strahles bei den in die Tab. 1 aufgenommenen Versuchen um $2^{\circ}\,37{,}4'$ in *der* Richtung gedreht war, die dem senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Licht eine etwas größere Intensität sicherte, als dem parallel zur Einfallsebene polarisierten Licht.

9. Das zu diesen Messungen benutzte Glasprisma diente auch in der vorhergehenden Arbeit (p. 995) zum Zwecke der Bestimmung des Haupteinfallswinkels und des Hauptazimuts. Dort erhielten wir als Haupteinfallswinkel $57^{\circ}\,56{,}65'$. Nun wurde nochmals eine Reihe von Beobachtungen in der Weise angestellt, daß für einige zu beiden Seiten des Haupteinfallswinkels etwa gleich verteilte Einfallswinkel bei einer geeigneten Analysatoreinstellung ($84^{\circ}\,15'$) nach dem Halbschattenprinzip diejenige Kompensatorstellung gesucht wurde, der die stärkste Verdunkelung des Analysatornicols entsprach, und zwar mit Reflexion einmal nach links, einmal nach rechts vom Spaltrohr aus. Der Kompensatoreinstellung 3590,0 mußte nach unseren Kompensatorkurven der Gangunterschied $\lambda/4$ beider reflektierten Komponenten, also auch der Haupteinfallswinkel entsprechen. Ich fand aus je sechs Kompensatorablesungen zu Einfallswinkeln ε, statt derer hier die am Goniometerteilkreis abgelesenen Winkel γ angegeben werden, die Kompensatormittel x, wie sie im folgenden angegeben sind:

γ	$6^{\circ}\,40'$	$7^{\circ}\,40'$	$8^{\circ}\,40'$	$133^{\circ}\,20'$	$134^{\circ}\,20'$	$135^{\circ}\,20'$
x	3767,9	3564,7	3340,8	3363,6	3573,4	3752,3

Durch Interpolation findet man der Kompensatorstellung 3590,0 entsprechend für die Reflexion nach rechts und nach links die beiden Winkel $\gamma_1 = 7^{\circ}\,29{,}9'$ und $\gamma_2 = 134^{\circ}\,29{,}9'$; ihre Differenz ist $\delta = 127^{\circ}\,0'$, also der Haupteinfallswinkel

$$90^{\circ} - \frac{\delta}{4} = 58^{\circ}\,15'.$$

Dieser Wert des Haupteinfallswinkels ist der Reduktion der für die Versuchsreihe Tab. 1 abgelesenen Teilkreiswinkel auf Einfallswinkel zugrunde gelegt worden. Er weicht vom Polarisationswinkel derselben Versuchsreihe um 15′ ab; von dem

zwei Monate früher gefundenen, in der vorhergehenden Arbeit angegebenen Haupteinfallswinkel weicht er um etwa 18′ ab, welche Differenz zum Teil auf Beobachtungsfehler, namentlich aber auf die nicht einwandfreie Orientierung *vor* der Erkenntnis der wahren Verhältnisse bei der Reflexion an durchsichtigen Substanzen (vgl. p. 1009) geschoben werden muß. Um diesen Überlegungen Rechnung zu tragen, nahm ich zum Schluß nochmals eine ganz neue, möglichst einwandfreie Orientierung des ganzen Polarimeters vor, wie sie in der vorhergehenden Arbeit als normale Orientierung vorgeschrieben ist. Bei dieser Einstellung fand ich 3601,1 als die Kompensatorstellung, die den Gangunterschied $\lambda/4$ beider reflektierten Komponenten entsprach; ferner ergaben sich zu den Teilkreiswinkeln γ die Kompensatorablesungen x und die Analysatorstellungen α_1 und α_2 (für die um $\lambda/2$ Gangunterschied voneinander verschiedenen zugehörigen Kompensatorstellungen, wie die Fig. 1 zeigt), sowie ihre Differenzen δ:

γ	45° 40′	46° 40′	172° 40′	173° 40′
x	3653,6	3450,3	3626,2	3873,4
α_1	—	—	90° 33,2′	90° 12,3′
α_2	—	—	93 17,5	93 32,2
δ	—	—	2 44,3	3 19,8

Aus diesen Zahlen berechnen sich zu den beiderseitigen Kompensatoreinstellungen 3601,1 die Teilkreiswinkel 45° 55,5′ und 172° 34′, aus deren Differenz sich der Haupteinfallswinkel 58° 20,4′ ergibt, 5,4′ größer als der wohl ungenauere aus den vorhergehenden Versuchen gefolgerte Wert. Man sieht ferner, daß bei dem Teilkreiswinkel 172° 40′, der nahezu dem Haupteinfallswinkel entspricht, die Differenz $\delta = 2° 44,3'$ beider Analysatorwerte α_1 und α_2 (welche Werte als kleine Kreise in die Fig. 1 eingetragen sind) nahezu der weiter oben (p. 1010) auf anderem Wege gefundenen Differenz $\delta = 2° 37,4'$ entspricht. Es kann also hierdurch die Folgerung, die senkrecht zur Einfallsebene polarisierte reflektierte Komponente verschwinde nie vollständig, bei keinem Einfallswinkel, nur bestätigt werden. Bei dem um 1° größeren Teilkreiswinkel, der einer Änderung des Einfallswinkels um nur $^1/_2{}^0$ entspricht, ist die genannte Differenz δ schon wieder 3° 19,8′ geworden, das Minimum

von δ ist also wie in allen anderen Versuchen beim Haupteinfallswinkel selber zu suchen.

10. Um den Haupteinfallswinkel mit dem Polarisationswinkel vergleichen zu können, wie sich dieser nach dem Brewsterschen Gesetz aus dem Brechungsverhältnis ergibt, bestimmte ich das Brechungsverhältnis des Prismas nach der Methode der Minimalablenkung und fand den Prismenwinkel $\varphi = 60^0\ 0{,}0'$, die Minimalablenkung $\delta = 51^0\ 0{,}9'$, also daraus das Brechungsverhältnis:

$$n = 1{,}6484 = \operatorname{tg}\omega$$

und den Polarisationswinkel

$$\omega = 58^0\ 45{,}4'.$$

Dieser Wert ist noch um 25′ größer als der genaueste für den Haupteinfallswinkel gefundene Wert $58^0\,20{,}4'$. Ich glaube nicht, daß diese Differenz nur auf Beobachtungs- und Einstellungsfehler zurückgeführt werden könne. Das Prisma selber ist gut plan geschliffen und vor wenigen Jahren von Schmidt & Haensch bezogen worden.

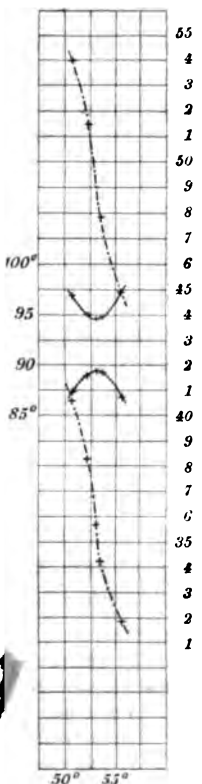


Fig. 2.

11. Nun untersuchte ich ein zweites älteres Prisma unbekannter Herkunft, das schon vor etwa 13 Jahren für die Kaiserl. Post- und Telegraphenschule bezogen worden war (das Flintglasprisma einer Prismenkombination), weil dies Prisma nach Vorversuchen einen besonders geringen Haupteinfallswinkel zeigte. Hier untersuchte ich aber nur die dem Haupteinfallswinkel unmittelbar benachbarten Einfallswinkel, um zu sehen, ob der Charakter der Kompensator- und der Analysatorkurven sich gleich bleibe, wie beim ersten Prisma, ob namentlich die Phasendifferenz $\pi/2$ der beiden reflektierten Komponenten ($\lambda/4$ Gangunterschied) wiederum mit der stärksten Einschnürung der Analysatorkurven zusammenfalle. Man sieht aus der nachstehenden Tab. 3 und aus der mit

Tabelle 3.

ε [1])	50° 44′	52° 14′	53° 14′	53° 44′	55° 44′
x_1	5400,0	5150,1	4900,8	4779,6	4493,4
α_1	96° 53,0′	95° 0,0′	94° 30,3′	94° 47,5′	97° 16,0′
x_2	4057,1	3825,2	3571,3	3423,6	3183,8
α_2	87° 15,0′	88° 50,8′	89° 24,7′	89° 7,0′	86° 44,0′

diesen Werten konstruierten Fig. 2, daß dieses Zusammenfallen tatsächlich auch hier stattfindet. Der Haupteinfallswinkel, der durch den Gangunterschied $\lambda/4$ beider Komponenten gekennzeichnet ist, fällt, soweit die Zahlen und die Kurven es erkennen lassen, mit dem Winkel zusammen, unter dem nahezu nur noch die eine der beiden Komponenten reflektiert wird. Diesem Gangunterschied entspricht nämlich nach früherem [2]) die Kompensatorstellung 3590,0, und wenn wir durch Interpolation aus obiger Tabelle zu dieser Kompensatorstellung den zugehörigen Einfallswinkel suchen, so finden wir 53° 10′. Nach der Methode der Minimalablenkung ergab sich für dieses Prisma als Prismenwinkel $\varphi = 21° 46,0'$, als Minimalablenkung $\delta = 15° 46,8'$ und also daraus das Brechungsverhältnis:

$$n = 1,7045 = \operatorname{tg} \omega .$$

Demnach wird aus dem Brewsterschen Gesetz

$$\omega = 59° 36,0'$$

als Polarisationswinkel gefunden; er weicht vom Haupteinfallswinkel um 6° 26′ ab, welche Differenz durch keine Beobachtungsfehler mehr erklärt werden kann. Dem Polarisationswinkel 53° 10′ würde das Brechungsverhältnis 1,335 entsprechen. Man könnte also aus diesem Ergebnis den Schluß ziehen, daß für das zweite Prisma der Haupteinfallswinkel *nicht* gleich dem aus dem Brewsterschen Gesetz berechneten Polarisationswinkel sein könne und daß diese Beziehung auch für das erste hier untersuchte Prisma nicht genau stimme. Andererseits

1) Zur Reduktion von Teilkreiswinkeln auf wirkliche Einfallswinkel konnte hier auch der schon p. 1011 gefundene Wert des (doppelten) Haupteinfallswinkels benutzt werden, weil der Teilkreis selber inzwischen nicht verschoben worden war.

2) Die Orientierung des Polarimeters war bei diesen Versuchen dieselbe wie bei den in Tab. 1 dargestellten Versuchen.

ist es doch merkwürdig, daß der Haupteinfallswinkel bei beiden Prismen mit dem Minimalwert des reflektierten Lichtes zusammenfällt, durch den ja der Polarisationswinkel auch definiert ist.

12. Bei genauer Besichtigung dieses zweiten Prismas hatte ich bemerkt, daß seine Flächen namentlich in der Nähe der Kanten nicht gut eben geschliffen waren und daß überdies trotz gründlichen Abreibens mit weichem Leder diese Flächen im reflektierten Licht Farbenerscheinungen zeigten, etwa wie Farben dünner Blättchen. Ich kam also auf die Vermutung, das Glas dieses Prismas könnte an der Oberfläche durch Aufnahme fremder Substanzen und entsprechende chemische Umwandlung seine Eigenschaften geändert und ein neues Brechungsverhältnis angenommen haben, das sich nur durch den geänderten Haupteinfallswinkel, nicht aber durch das nach der Methode der Minimalablenkung bestimmte Brechungsverhältnis des gesamten Prismas erkennen ließe. Das Brechungsverhältnis 1,335 legte auch den Gedanken nahe, das Prisma habe vermöge seiner Oberflächenbeschaffenheit eine Wasserhaut erhalten, da 1,3335 das Brechungsverhältnis des Wassers bei 18° für Natriumlicht ist. In der Tat weiß man ja schon lange, daß z. B. bei der Metallreflexion die Oberflächenbeschaffenheit der Spiegel eine von dem verwendeten Poliermittel wesentlich abhängige Rolle spielt. Auch ist durch Drudes Arbeiten[1]) bekannt, daß für frische Spaltflächen von Kristallen Haupteinfallswinkel und Hauptazimut andere Werte haben, als für ältere Spaltflächen, weil diese Flächen sich an der Luft mit der Zeit ändern.

Da längeres Reiben mit weichem Leder die farbig reflektierende Schicht des Prismas nicht beseitigte, wusch ich das Prisma mit konzentrierter Salpetersäure und dann mit Wasser, ohne daß sich nach dem Trocknen ein Verschwinden oder auch nur eine Abnahme der farbigen Schicht zeigte. Nun entfernte ich eine geringe Schichtdicke der zu untersuchenden Fläche durch längeres Reiben mit Pariserrotpapier, beseitigte etwa auf der Fläche verbliebene Reste des Pariserrots mit dem weichen Leder, untersuchte wieder einige in der Nähe der

---

1) P. Drude, Wied. Ann. **34.** p. 489. 1888.

beiderseitigen Haupteinfallswinkel (links und rechts) liegende Einfallswinkel bei fester Analysatorstellung (84° 15′ wie oben p. 1011), indem ich nach dem Halbschattenprinzip die Kompensatorstellung ermittelte, die die stärkste Verdunkelung des Analysatornicols ergab, und fand die Werte:

γ	178° 0′	179° 0′	180° 0′	321° 40′	323° 0′	323° 40′
$\varkappa$	3746,2	3576,1	3431,9	3394,1	3634,0	3713,6

Durch Interpolation findet man wieder die der Kompensatorstellung 3590,0 entsprechenden Winkel $\gamma_1 = 179° 4{,}9'$ und $\gamma_2 = 322° 53{,}6'$; ihre Differenz ist $\delta = 143° 48{,}7'$, also der Haupteinfallswinkel $90° - \delta/4 = 54° 2{,}83'$, und das zugehörige Brechungsverhältnis $n = 1{,}378$. Durch das Waschen mit Salpetersäure und das Abreiben mit Pariserrot änderte sich also der Haupteinfallswinkel dieses Prismas um nahezu 1°. Weil mir das Abreiben mit Pariserrot das wirksamere Mittel schien, rieb ich die Fläche nochmals längere Zeit (eine halbe Stunde) in dieser Weise ab und fand bei unverändert gebliebenem Goniometerteilkreis zu den Winkeln γ die Kompensatorstellungen $\varkappa$:

γ	321° 20′	323° 0′
$\varkappa$	3520,4	3747,6

Für $\varkappa = 3590{,}0$ interpolieren wir $\gamma = 321° 50{,}6'$, d. h. 1° 3′ weniger als oben; die Beobachtung des Haupteinfallswinkels bei der Reflexion nach der anderen Seite hin muß also am Goniometerteilkreis ebensoviel mehr ergeben. δ wird 2° 6′ kleiner, der Haupteinfallswinkel 31,5′ größer, also 54° 34,3′, und das zugehörige $n = 1{,}406$. Durch das neue Abreiben der Glasfläche ist also der Haupteinfallswinkel wieder um mehr als einen halben Grad größer geworden. Er nähert sich dabei etwas dem nach dem Brewsterschen Gesetz bestimmten Polarisationswinkel. Die Annahme erscheint sonach berechtigt, daß das betreffende Glasprisma in seinem Inneren ein wesentlich größeres Brechungsverhältnis besitze als an seiner Oberfläche, und daß aus diesem Grunde sein Haupt-

einfallswinkel nicht mit seinem nach Brewster berechneten Polarisationswinkel übereinstimme. Wahrscheinlich hängt damit die Farbenbildung an der Oberfläche dieses Glases (und auch anderer alt gewordener Gläser) zusammen. Mit dem Abbeschen Totalreflektometer fand ich in der Tat für die Oberflächenschicht dieses Prismas ein Brechungsverhältnis, das nach vorläufiger Bestimmung nur etwas größer als 1,4 war.

13. Auch das zweite Prisma untersuchte ich später nochmals, wie das erste Prisma, nachdem inzwischen das Polarimeter in allen seinen Teilen aufs beste orientiert worden war. Als Haupteinfallswinkel fand ich aus ähnlichen Ablesungen wie oben 54° 17,3′. Allerdings war hier eine andere Stelle der Prismenfläche zur Reflexion benutzt worden. Nun erwärmte ich das Prisma auf dem Prismentischchen um etwa 40—50°, um eine allenfalls vorhandene Wasserhaut zu entfernen, und fand im warmen Zustand als Haupteinfallswinkel 53° 57,9′, also einen *kleineren* Winkel und eine Verkleinerung, nicht eine Vergrößerung des Brechungsverhältnisses, wie sie der Beseitigung der Wasserhaut entsprechen müßte. Nach dem Erkalten stieg der Haupteinfallswinkel wieder auf 54° 10,7′, welcher Wert folgenden Tages gefunden wurde. Nun erwärmte ich das Prisma auf über 100° und erhielt als Haupteinfallswinkel des erhitzten Prismas wieder den kleineren Wert 53° 30,4′, nach dem Erkalten wieder 53° 40,7′. Man sieht also, daß für die beobachteten Erscheinungen keine Wasserhaut verantwortlich gemacht werden kann.

14. Um zu prüfen, ob das zweite Prisma eine ganz zufällige Ausnahme der allgemeinen Regel der Gleichheit von Haupteinfallswinkel und aus dem Brewsterschen Gesetz berechnetem Polarisationswinkel sei, bestimmte ich in derselben Weise nach der Minimalablenkungsmethode noch die Brechungsverhältnisse von vier anderen Prismen, berechnete ihre Polarisationswinkel nach Brewster und maß dann ihre Haupteinfallswinkel. Ich fand dabei die in der Tab. 4 angegebenen Werte, in der zum Vergleich unter 1 und 2 die ersten beiden untersuchten Prismen nochmals angeführt sind. Die Zahlen 1, 2 ... bedeuten darin die Prismennummern, ε die Haupteinfallswinkel, ω die Polarisationswinkel:

ω	56 26,3′	56 57

Bei allen diesen Prismen
winkel ω mehr oder weniger
winkel ε gefunden, bei Prisma 6
wieder 1°.

15. Als Schlußergebnisse
sichtigem Glas können folgende
gestellt werden:

1. Gewöhnliches unpolarisi
Reflexion an Glas niemals, auch
winkel, in geradlinig polarisierte
polarisiertes Licht verwandelt.

2. Die senkrecht zur Einfallse
verschwindet im reflektierten Licl
Haupteinfallswinkel einen kleinste

3. Ist der Polarisationswinkel
für den die senkrecht zur Einfallsel
am wenigsten reflektiert wird, so
Haupteinfallswinkel und Polarisatic
folgt aber

4. Aus dem nach der Method
nach einer anderen die Brechun
stimmten Brechungsverhältnis von
winkel nicht mit Sicherheit nacl
setz berechnet werden.

Halensee-Berlin

9. *Über den Induktionsfunken und seine Wirkungsweise;* *von Adolf Heydweiller.*

In zwei vorhergehenden Arbeiten[1]) habe ich den Einfluß von Funkenstrecken auf Kondensatorentladungen unter der Annahme erörtert, daß — abgesehen von einem zu vernachlässigenden Anfangsstadium — die Charakteristik der Funkenentladung dargestellt wird durch die Beziehung zwischen der Elektrodenspannung v und der Stromstärke i

$$v = a + \frac{b}{i} \tag{1}$$

mit den beiden Funkenkonstanten a und b, und war zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit der Erfahrung gelangt.

Nun hat neuerdings Hr. O. M. Corbino[2]) auf derselben Grundlage unter Einführung gewisser vereinfachenden Annahmen auch die Theorie des Induktoriums bei Einschaltung von Funkenstrecken im Sekundärkreis entwickelt, die durch die Funkenstrecken entladenen Elektrizitätsmengen berechnet und mit einigen Beobachtungsreihen an Schließungsinduktionsströmen verglichen.[3]) Diese Beobachtungen, die sich nur auf kleine Funkenlängen bis 1 mm erstrecken, ergaben eine leidliche Übereinstimmung mit der Berechnung.

Ähnliche Beobachtungen mit Öffnungsinduktionsströmen eines großen Ruhmkorff, die sich über einen größeren Bereich von Funkenlängen (0,05—6 mm) erstrecken, habe ich schon vor längerer Zeit mitgeteilt[4]), und es liegt nahe, auch

1) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 19. p. 649. 1906; 25. p. 48. 1908.

2) O. M. Corbino, Atti Assoz. Elettrotecnica Italiana 11. 1907; N. Cim. (5) 15. p. 202, 303. 1908.

3) O. M. Corbino, Rendic. Lincei 16. p. 51. 1907; Physik. Zeitschr. 9. p. 411. 1908.

4) A. Heydweiller, Habilitationsschrift, Würzburg 1887; Wied. Ann. 38. p. 534. 1889.

an ihnen die Theorie zu prüfen. Zwar liegt, wie Hr. Corbino gezeigt hat, im Falle der Öffnungsströme die Sache nicht so einfach, wie bei den Schließungsströmen, da sich über die allmähliche Abnahme der Stärke des Induktionsstromes von dem in verschwindender Zeit erreichten Maximum bei Null Oszillationen überlagern, die durch Schwingungen im Primärkreise induziert werden.

Aber auf die entladene Elektrizitätsmenge, den zeitlichen Integralwert der Stromstärke, auf die es hier ankommt, haben diese Schwingungen geringen Einfluß, wie ich denn auch bei meinen Versuchen keine merkliche Änderung der entladenen Elektrizitätsmengen durch Anlegung des Kondensators an die primäre Unterbrechungsstelle erhielt. Ich entnehme daraus die Berechtigung, Hrn. Corbinos Theorie auch auf meine Versuche anzuwenden; denn eine wesentliche Voraussetzung derselben, daß das Ansteigen der induzierten Stromstärke bis zum Maximum in einer gegen die Stromdauer verschwindenden Zeit erfolgt, ist für die Öffnungsströme jedenfalls noch besser erfüllt, als für die Schließungsströme.

Bezeichnen wir mit W und L den Leitungswiderstand und die Selbstinduktion des Sekundärkreises, mit a und b die beiden Konstanten der eingeschalteten Funkenstrecke, mit i_2 die Maximalintensität des induzierten Stromes und mit q seine gesamte Elektrizitätsmenge, so ist nach Hrn. Corbinos Ableitungen:

$$(2)\quad q = \frac{L}{W}\left\{i_2 - \frac{\alpha^2}{\alpha-\beta}\operatorname{logn}\left(1+\frac{i_2}{\alpha}\right) + \frac{\beta^2}{\alpha-\beta}\operatorname{logn}\left(1+\frac{i_2}{\beta}\right)\right\},$$

worin zur Abkürzung gesetzt ist

$$\alpha = \frac{a}{2W}\left\{1-\sqrt{1-\frac{4bW}{a^2}}\right\},$$

$$\beta = \frac{a}{2W}\left\{1+\sqrt{1-\frac{4bW}{a^2}}\right\}.$$

Hr. Corbino setzt hierin

$$i_2 = \frac{M}{L}i_1,$$

wenn i_1 die Intensität des unterbrochenen oder geschlossenen Primärstromes und M der gegenseitige Induktionskoeffizient des Induktoriums ist.

Es ist aber nach obiger Gleichung auch

$$\frac{L}{W} i_2 = q_0$$

die den Sekundärkreis ohne Funkenstrecke bei gleichem i_1 durchlaufende Elektrizitätsmenge, wie unmittelbar aus Gleichung (2) folgt, wenn man darin $a = b = 0$ setzt. Es folgt also auch

$$(3)\quad q = q_0 + \frac{L}{W}\left\{\frac{\alpha^2}{\beta-\alpha}\operatorname{logn}\left(1 + \frac{q_0 W}{L\alpha}\right) - \frac{\beta^2}{\beta-\alpha}\operatorname{logn}\left(1 + \frac{q_0 W}{L\beta}\right)\right\}.$$

Da bei meinen Versuchen die zusammengehörigen Werte von q und q_0 bestimmt worden sind, so eignet sich diese Form der Gleichung besser zu ihrer Prüfung.

Sie gilt aber nur, so lange $4\,b\,W/a^2 < 1$ ist, da für $4\,b\,W/a^2 > 1$ α und β komplex werden.

Indessen bleibt der Wert von q auch dann noch reell, worauf mich Hr. R. H. Weber freundlichst aufmerksam machte, und läßt sich auf die Form bringen:

$$(4)\quad \begin{cases} q = q_0 + \dfrac{4\,b\,W}{a^2}\,\dfrac{q_0}{1 + \dfrac{2\,W^2}{a\,L}\,q_0} \\ \qquad - \dfrac{8\,b^2 L}{a^3}\operatorname{logn}\left(1 + \dfrac{a\,W q_0}{b\,L} + \dfrac{W^3 q_0^2}{b\,L^2}\right). \end{cases}$$

Für den Grenzfall:

$$a^2 = 4\,b\,r$$

gehen die beiden Gleichungen (3) und (4) über in

$$(5)\qquad q = q_0 + \frac{q_0}{1 + \dfrac{2\,W^2 q_0}{a\,L}} - \frac{a\,L}{W^2}\operatorname{logn}\left(1 + \frac{2\,W^2 q_0}{a\,L}\right).$$

Nach diesen Gleichungen habe ich nun die Messungen der letzten meiner auf p. 1019 zitierten Arbeiten berechnet, die in den Tabellen 2—10 auf p. 545 ff. niedergelegt sind, unter Benutzung der dort angegebenen Werte von W_0 (für W), $q_0\,W_0$ und q.

Die Selbstinduktion L der Sekundärspule hatte ich damals zu $1{,}7 \,.\, 10^3$ Henry bestimmt, und zwar war dieser Wert bestimmt worden mit einer Stromstärke von 0,5 Milliamp. Die

Selbstinduktion ist nun aber, und zwar in derselben Weise wie die gegenseitige Induktion, wegen der wechselnden Permeabilität des Eisenkernes abhängig von der Stromstärke.

Aus meinen Messungen kann ich entnehmen, daß für die den Werten q entsprechenden Maximalstromstärken im Sekundärkreis, die zwischen 8 und 18 Milliamp. liegen, L doppelt so groß als der obige Wert, also mit $3,4 . 10^3$ Henry, anzusetzen ist, und zwar mit geringer und zu vernachlässigender Variation, da für die angegebenen Stromstärken die Permeabilität des Eisenkernes nahezu ihr Maximum hat.

Für die Funkenkonstante b habe ich für δ mm Funkenlänge die aus der linearen Beziehung folgenden Werte

$$b = 0,6\,\delta \text{ Watt}^{1)},$$

desgleichen für die meisten Funkenlängen für a die aus der Gleichung

$$a = 300 + 86,4\,\delta \text{ Volt}^{1)}$$

sich ergebenden Werte. Nur für die Funkenstrecken 3, 4 und 5 mm habe ich die wenig (um $^1/_2$—2 Proz.) größeren Werte $a = \sqrt{4\,b\,W}$ genommen, da die Berechnung dadurch erheblich vereinfacht, und die Übereinstimmung mit der Beobachtung etwas verbessert wurde.

Für die kleinste Funkenstrecke von 0,05 mm endlich habe ich $b = 0$ gesetzt und für a den aus der (3) für $b = 0$, nämlich aus

$$q = q_0 - \frac{a\,L}{W^2} \operatorname{logn}\left(1 + \frac{W^2 q_0}{a\,L}\right) \tag{6}$$

folgenden Wert (216 Volt) genommen, der die beobachteten Werte von q am besten wiedergibt. Wie man sieht, ist dieser nicht unerheblich kleiner als 300 Volt.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind mit den Beobachtungen in den Tabb. 1—9 zusammengestellt und ergeben im allgemeinen eine befriedigende, bei den kleineren Funkenstrecken zum Teil eine gute Übereinstimmung, die nicht unwesentlich besser ist als in den von Hrn. Corbino mitgeteilten Versuchsreihen.

1) Vgl. A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **19.** p. 671. 1906; **25.** p. 51. 1908.

Tabelle 1.

$f = 0{,}005$ cm. $W = 44000$ Ohm. $p = 3400$ Henry.
$a = 216$ Volt. $b = 0$.

q_0	q beob.	q ber.	q beob.–q ber.
	Mikro-Coulomb		
48	3	3	0
100	5	11	−6
125	17	17	0
198	39	39	0
284	72	72	0
377	117	115	+2
525	190	195	−5
630	257	259	−2
798	367	368	−1
957	476	479	−3
1118	591	596	−5
1225	678	678	0

Tabelle 2.

$f = 0{,}05$ cm. $W = 43600$ Ohm. $p = 3400$ Henry.
$a = 343$ Volt. $b = 0{,}3$ Watt.

q_0	q beob.	q ber.	q beob.–q ber.
	Mikro-Coulomb		
466	95	100	− 5
537	130	130	0
608	165	162	+ 3
697	215	206	+ 9
823	284	272	+12
947	360	343	+17
1069	441	417	+24
1138	519	489	+30
1289	593	558	+35
1362	641	608	+33

Tabelle 3.

f = 0,1 cm. W = 44900 Ohm. p = 3400 Henry.
a = 386 Volt. b = 0,6 Watt.

q_0	q beob.	q ber.	q beob.–q ber.
	Mikro-Coulomb		
592	138	138	0
724	201	198	+3
858	271	268	+3
998	352	346	+6
1122	428	432	−4
1306	542	536	+6
1311	541	539	+2

Tabelle 4.

f = 0,15 cm. W = 44700 Ohm. p = 3400 Henry.
a = 430 Volt. b = 0,9 Watt.

q_0	q beob	q ber.	q beob.–q ber.
	Mikro-Coulomb		
582	109	107	+ 2
676	145	145	0
718	167	163	+ 4
857	228	228	0
1000	305	303	+ 2
1123	384	371	+ 13
1210	429	422	+ 7
1336	522	498	+ 24

Tabelle 5.

f = 0,2 cm. W = 44000 Ohm. p = 3400 Henry.
a = 473 Volt. b = 1,2 Watt.

q_0	q beob.	q ber.	q beob.–q ber.
	Mikro-Coulomb		
560	83	88	− 5
725	142	156	− 14
863	208	217	− 9
995	277	281	− 4
1140	353	358	− 5
1270	434	431	+ 3
1345	483	474	+ 9
1352	485	478	+ 7

Tabelle 6.

f = 0,3 cm. W = 45100 Ohm. p = 3400 Henry.
a = 570 Volt. b = 1,8 Watt.

q_0	q beob.	q ber.	q beob.–q ber.
	Mikro-Coulomb		
576	68	66	+ 2
712	118	112	+ 6
849	175	179	− 4
980	231	236	− 5
1109	295	297	− 2
1191	347	337	+10
1246	377	367	+10
1326	425	408	+17

Tabelle 7.

f = 0,4 cm. W = 44300 Ohm. p = 3400 Henry.
a = 652 Volt. b = 2,4 Watt.

q_0	q beob.	q ber.	q beob.–q ber.
	Mikro-Coulomb		
600	56	73	−17
749	99	117	−18
892	153	168	−15
1056	231	233	− 2
1176	289	286	+ 3
1212	303	303	0
1291	344	341	+ 3
1355	385	373	+12

Tabelle 8.

f = 0,5 cm. W = 45000 Ohm. p = 3400 Henry.
a = 735 Volt. b = 3,00 Watt.

q_0	q beob.	q ber.	q beob.–q ber.
	Mikro-Coulomb		
804	96	123	−27
907	136	159	−23
1009	180	196	−16
1118	230	239	− 9
1198	270	276	− 6
1231	288	287	+ 1
1335	340	335	+ 5

Tabelle 9.

f = 0,6 cm. W = 44400 Ohm. p = 3400 Henry.
a = 818 Volt. b = 3,60 Watt.

q_0	q beob.	q ber.	q beob.–q ber.
	Mikro-Coulomb		
814	86	105	−19
937	131	144	−13
1014	165	169	− 4
1038	175	178	− 3
1122	210	208	+ 2
1146	219	218	+ 1
1209	241	241	0
1218	248	247	+ 1
1245	263	256	+ 7
1329	313	289	+24

Die Bedeutung dieser Übereinstimmung liegt natürlich nicht darin, daß die Beobachtungen sich durch die vier Konstanten enthaltende Formel überhaupt darstellen lassen — in der früheren Arbeit habe ich durch eine empirische zweikonstantige Gleichung einen noch besseren Anschluß an die Beobachtungen erzielt —, sondern darin, daß hier Konstanten benutzt wurden, die auf anderem Wege, aus anderweitigen Beobachtungen erhalten wurden. Insofern darf man immerhin eine Bestätigung der Theorie über das Verhalten der Funkenstrecken auch in diesen Beobachtungen sehen.

Es lag der Versuch nahe, die beiden Konstanten der früher aufgestellten empirischen Beziehung zwischen q und q_0

$$q = \frac{q_0 - b}{1 + \dfrac{c}{q_0}} \quad (7)$$ [1]

auf die Funkenkonstanten, den Widerstand und die Selbst-

1) Vgl. A. Heydweiller, Wied. Ann. 38. p. 544, Formel (3). 1889.

induktion zurückzuführen durch Vergleichung mit den Gleichungen (3) und (4).

Aber dieser Versuch gelingt nicht, da die Formel (7) mit den letzteren nicht vereinbar ist, wie man sofort erkennt, wenn man aus (7) einerseits, aus (3) oder (4) andererseits den Differentialquotienten dq/dq_0 bildet und die entstehenden Ausdrücke einander gleichsetzt.

Ferner sei noch darauf hingewiesen, daß die Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung in den Tabb. 1—9 im allgemeinen zwar nicht erheblich sind, zum Teil aber doch die Beobachtungsfehler überschreiten und einen Gang aufweisen.

Durchweg verlaufen — auch bei Hrn. Corbinos Reihen — die berechneten q, q_0-Kurven flacher als die beobachteten. Das deutet noch auf einen entschiedenen Mangel der Theorie hin. Hr. Corbino hat bereits einige mögliche Gründe für diese Abweichungen diskutiert. Ich möchte diesen noch hinzufügen die Inkonstanz der Selbstinduktion, die bei meinen Versuchen zwar nicht erheblich war, wie schon bemerkt, aber doch einen Teil der Abweichungen erklären könnte.

Vielleicht ist bei Hrn. Corbinos Versuchen die Abhängigkeit der Selbstinduktion von der sekundären Stromstärke i_2 auch größer gewesen als bei den meinigen.

Es sei aber noch auf einen weiteren Umstand hingewiesen. Die Gleichung (1) $v = a + \frac{b}{i}$ gibt die Charakteristik der Glimm- und Funkenentladung nur unter Vernachlässigung eines Anfangszustandes, eines aufsteigenden Astes, der dem durch (1) dargestellten absteigenden vorausgehen muß, dessen Existenz für die Glimmentladung auch bereits durch mehrfache Untersuchungen für sehr kleine Stromstärken festgestellt ist. Daß man ihn in vielen Fällen vernachlässigen kann, beruht auf der sehr kurzen Dauer dieses Anfangszustandes im Vergleich zu der Gesamtdauer der Entladung; aber es ist doch die Frage, ob diese Vernachlässigung immer mit ausreichender Annäherung gestattet ist.

Ihn in Rechnung zu setzen, ist nicht möglich, so lange der analytische Ausdruck für diesen Teil der Charakteristik

nicht bekannt ist. Vielleicht ließe er sich durch einen exponentiellen Ergänzungsfaktor zum zweiten Summanden von (1) darstellen, so daß die vollständige Charakteristik die Form erhielte:

$$v = a + \frac{b}{i}\left(1 - e^{-c i^n}\right).$$

Aber die Berechtigung einer solchen Form wäre erst durch weitere Versuche zu prüfen.

Rostock, Physik. Institut, Juli 1908.

(Eingegangen 9. Juli 1908.)

10. *Über die Dispersion des Steinsalzes und Sylvins im Ultrarot; von F. Paschen.*

Hr. H. Rubens[1]) berichtigt die Tabelle p. 133 meiner Arbeit[2]), welche durch ein Versehen von mir mit mehreren Fehlern zum Abdruck gelangt ist. Ich bedauere dies Versehen um so mehr, als die Resultate von Rubens und Trowbridge bezüglich des Steinsalzes dadurch allerdings bedeutend fehlerhafter erscheinen mußten, als sie tatsächlich anzusehen sind, und danke Hrn. Rubens für die Richtigstellung. Da die letzten Ziffern in der Tabelle des Hrn. Rubens noch nicht ganz richtig sind, möge die Tabelle völlig richtig nochmals hier Platz finden. Ich hoffe, daß die übrigen Zahlentabellen meiner Arbeit, welche unabhängig mehrfach gerechnet sind, fehlerfrei sein werden.

Steinsalz. Vergleich mit Rubens und Trowbridge:[3])

$\lambda (\mu)$	R u. T.	P. Fl. I	Fl. I — R. u. T. richtig	Fl. I — R. u. T. früher
,589[4])	1,5441	1,544316	+ 0,00021	+ 0,00021
9,95	1,4951	1,49520	+ 0,00010	+ 0,00094
11,88	1,4805	1.48106	+ 0,00056	+ 0.00056
13,96	1,4627	1,46234	− 0.00036	− 0,00180
15,89	1,4410	1,44136	+ 0,00036	+ 0,00026
17,93	1,4148	1,41497	+ 0,00017	+ 0,00017

Meine Meinung über die Dispersionsbestimmungen des Hrn. Rubens und seiner Schüler gründet sich auf die richtige Tabelle, die entsprechende bei Sylvin und die Fehler bei kleineren Wellenlängen. Sie wird durch den jetzigen Nachweis des Hrn. Rubens, daß die Fehler mehr konstanter als zufälliger Art seien, nicht geändert. Durch die Benutzung der Rubensschen Brechungsexponenten von Steinsalz entstehen bei W. J. H. Moll[5]) für Wellenlängen zwischen 1 und 4 μ Fehler

1) H. Rubens, Ann. d. Phys. **26.** p. 615. 1908.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. **26.** p. 120. 1908.

3) H. Rubens u. J. Trowbridge, Wied. Ann. **60.** p. 733. 1897.

4) Gerechnet mit dem mittleren λ der zwei Natriumlinien 0,58932 nach Rowlands Wellenlängenskala.

5) W. J. H. Moll, Arch. Néerland. des Sc. Exactes et Nat. Ser. II. T. XIII. p. 100.



11. *Diffraktion und Reflexion, abgeleitet aus den Maxwellschen Gleichungen;*
von W. v. Ignatowsky.

---

§ 10. **Fortsetzung.**

In meiner letzten Arbeit[1]) auf p. 117 ist gesagt: „Was die Werte von $\mathfrak{E}_m$ und $\mathfrak{H}_z$[2]) anbelangt, so bleibt hierfür derselbe Ausdruck (10) § 2 gültig.“ Dies ist nicht richtig und ich will hier diese Werte für $\mathfrak{E}_m$ und $\mathfrak{H}_z$ ableiten, welche den in § 10 gemachten Voraussetzungen entsprechen.

Bezeichnen wir durch Z' und durch S die Tentoren der zur Z-Achse bzw. zu $\mathfrak{s}_0$ parallelen Komponenten der elektrischen Kraft (unter Weglassung des Faktors $e^{i\omega t}$) so erhalten wir statt den entsprechenden Ausdruck auf p. 115:

$$V\,\mathfrak{r}_0\,V\,\mathfrak{n}_0\,\mathfrak{E}' = Z'(\mathfrak{n}_0 \cdot \mathfrak{r}_0\,\mathfrak{k} - \mathfrak{k} \cdot \mathfrak{r}_0\,\mathfrak{n}_0) + S(\mathfrak{n}_0 \cdot \mathfrak{r}_0\,\mathfrak{s}_0 - \mathfrak{s}_0 \cdot \mathfrak{r}_0\,\mathfrak{n}_0).$$

Es wird sein

$$\mathfrak{r}_0\,\mathfrak{n}_0 = \frac{R}{r} \cdot \mathfrak{R}_0\,\mathfrak{n}_0\,,$$

$$\mathfrak{r}_0\,\mathfrak{s}_0 = \frac{R}{r} \cdot \mathfrak{R}_0\,\mathfrak{s}_0$$

und deshalb

$$\mathfrak{n}_0 \cdot \mathfrak{r}_0\,\mathfrak{s}_0 - \mathfrak{s}_0 \cdot \mathfrak{r}_0\,\mathfrak{n}_0 = \frac{R}{r}\,V\,\mathfrak{R}_0\,V\,\mathfrak{n}_0\,\mathfrak{s}_0 = -\frac{R}{r}\,V\,\mathfrak{R}_0\,\mathfrak{k}\,.$$

Der Ausdruck (31) bleibt bestehen, aber für $\mathfrak{E}_m$ und $\mathfrak{H}_z$ erhalten wir aus (28), ganz analog wie wir (31) erhalten haben:

$$(33)\quad \left\{\begin{aligned} \mathfrak{E}_m = \mathfrak{E}_{1m} &- \frac{p\,e^{i\omega t}}{2\pi}\int\limits_s \mathfrak{n}_0\,\mathfrak{E}_m' \cdot \mathfrak{R}_0\,Q_1(Rp)\,ds - \frac{i\,\omega\,e^{i\omega t}}{2\pi}\int\limits_s \zeta' \cdot \mathfrak{s}_0 \cdot Q_0(Rp)\,ds \\ &- \frac{p\,e^{i\omega t}}{2\pi}\int\limits_s S \cdot Q_1(Rp)\,V\,\mathfrak{R}_0\,\mathfrak{k}\,ds\,, \end{aligned}\right.$$

---

1) W. v. Ignatowsky, Ann. d. Phys. 25. p. 99. 1908.

2) In der zitierten Arbeit steht fälschlich $\mathfrak{H}_m$ statt $\mathfrak{H}_z$.

$$
(33) \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{H}_z = \mathfrak{H}_{1z} + \frac{p e^{i\omega t}}{2\pi} \int_s \zeta . Q_1(Rp) V \mathfrak{R}_0 \mathfrak{s}_0 \, ds - \frac{\mathfrak{k} i p^2 e^{i\omega t}}{2\pi\omega} \int_s S . Q_1'(Rp) ds \\ - \frac{\mathfrak{k} . i p e^{i\omega t}}{2\pi\omega} \int_s \frac{S . Q_1(Rp) ds}{R} . \end{aligned} \right.
$$

Da curl $V \mathfrak{R}_0 \mathfrak{k} = \mathfrak{k}/R$ ist, weil hierbei der Aufpunkt beweglich gedacht ist. Nur wenn S verschwindet geht (33) in (10) § 2 über.

Gießen, den 25. Juli 1908.

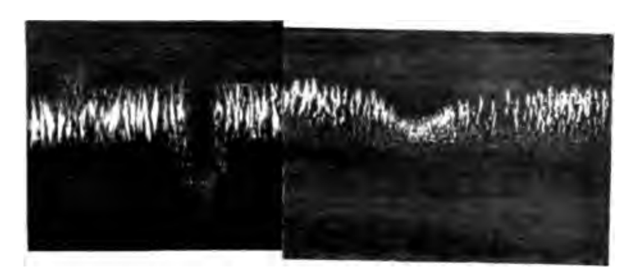
(Eingegangen 27. Juli 1908.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

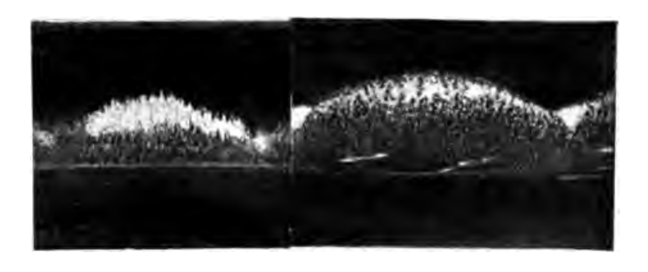
2



Wellen im Kontrohr. $p = 11{,}5$ Atm. $t = 0^{\circ}$.

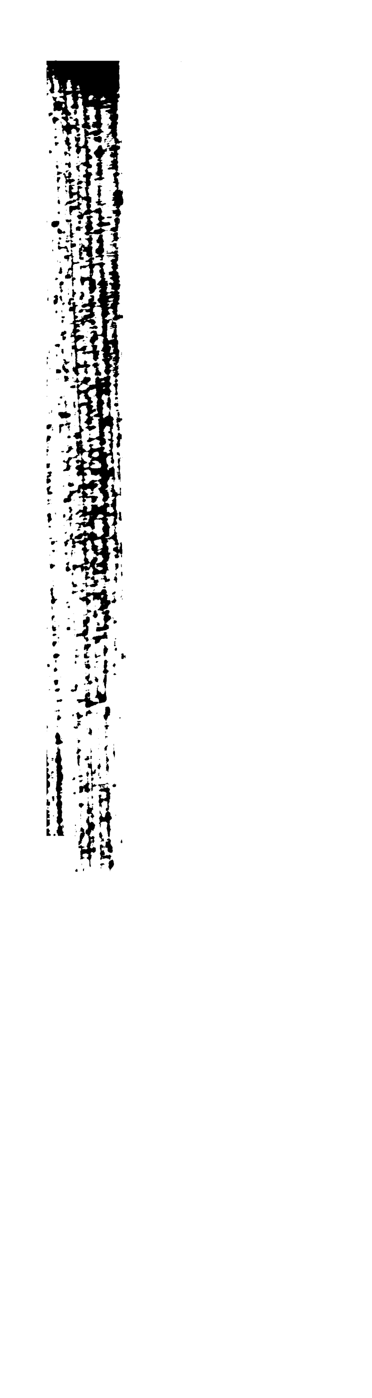


Wellen im Untersuchr. $p = 195$ Atm. $t = 0^{\circ}$.



Wellen im Untersucht $p = 195$ Atm. $t = -79^{\circ}$.

ır
ıg
ıuı
gu
enc
Gl



Dichroitische Sphärokristalle von Schwefel.



Fig. 249 a.
Polarisator ⁚
Vergr. 75.



Fig. 249 b.
Polarisator •—•

Anormaler und normaler Dichroismus von Schwefel bei 163° geschmolzen.



Fig. 250 a.
Polarisator ⁚



Fig. 250 b.
Polarisator ⁞



Fig. 250 c.
Polarisator ⁚ .



Fig. 250 d.
⊥ Nicolsche Prismen.

G. Quincke.

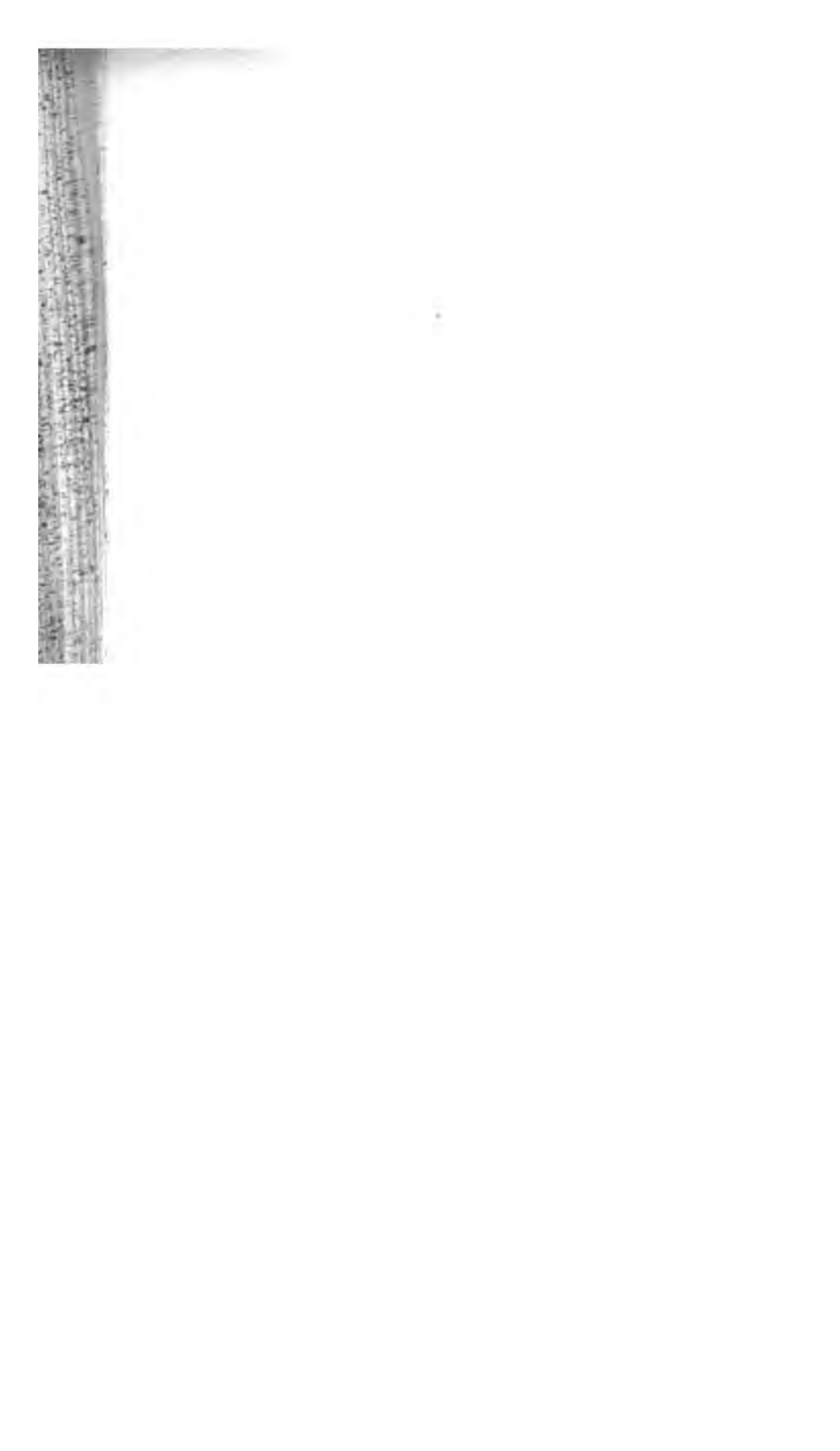
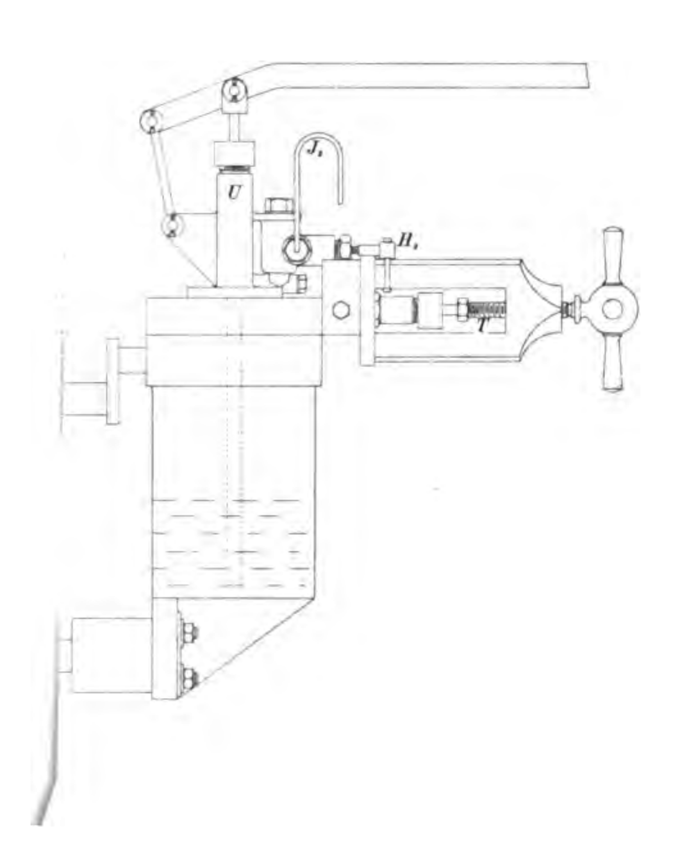


Fig. 3b



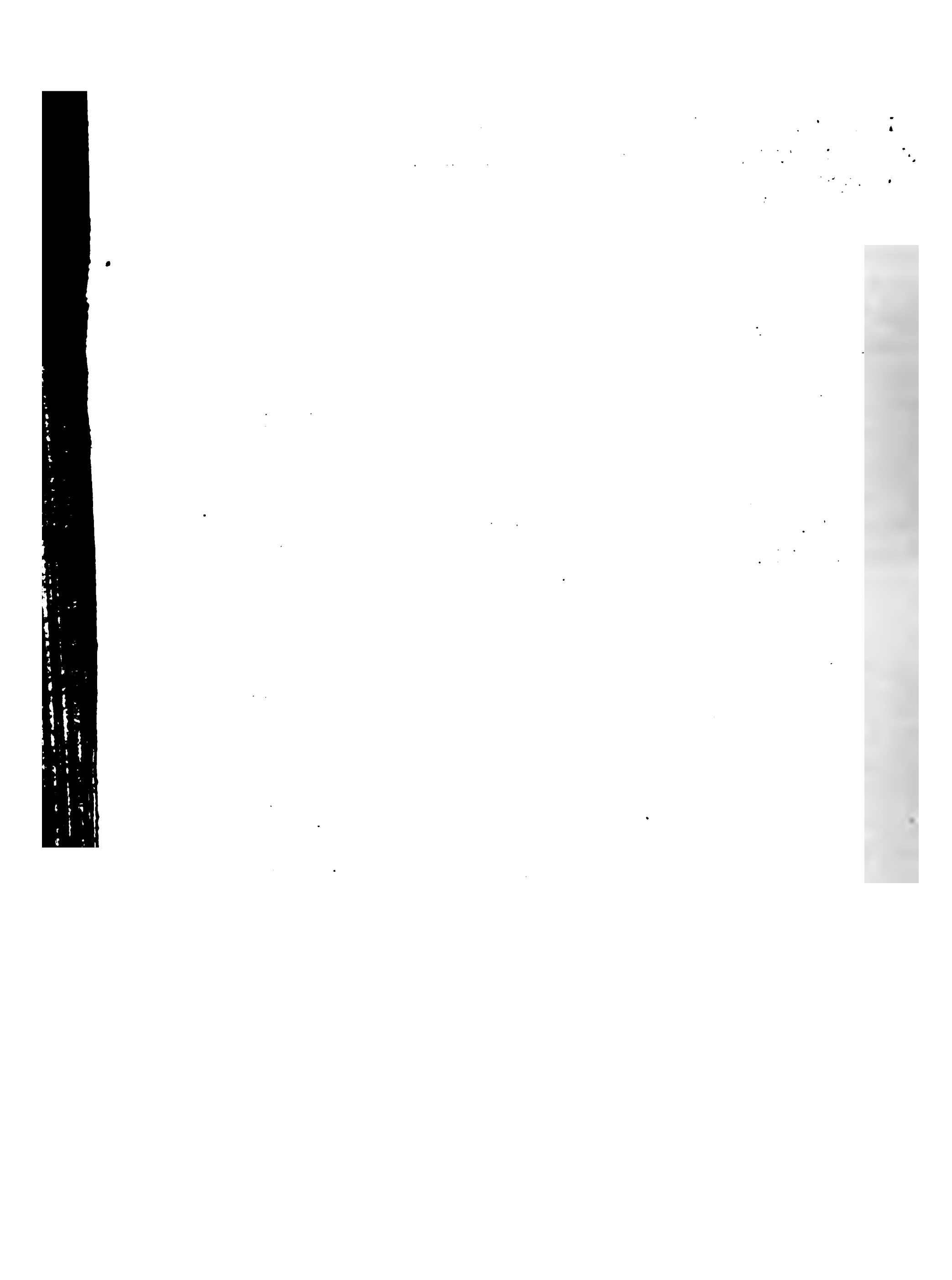
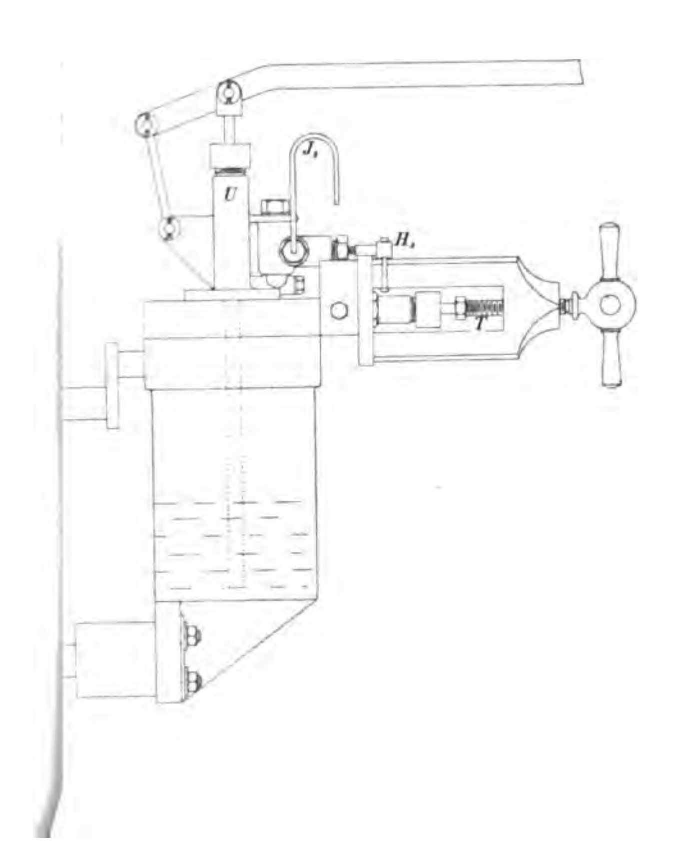
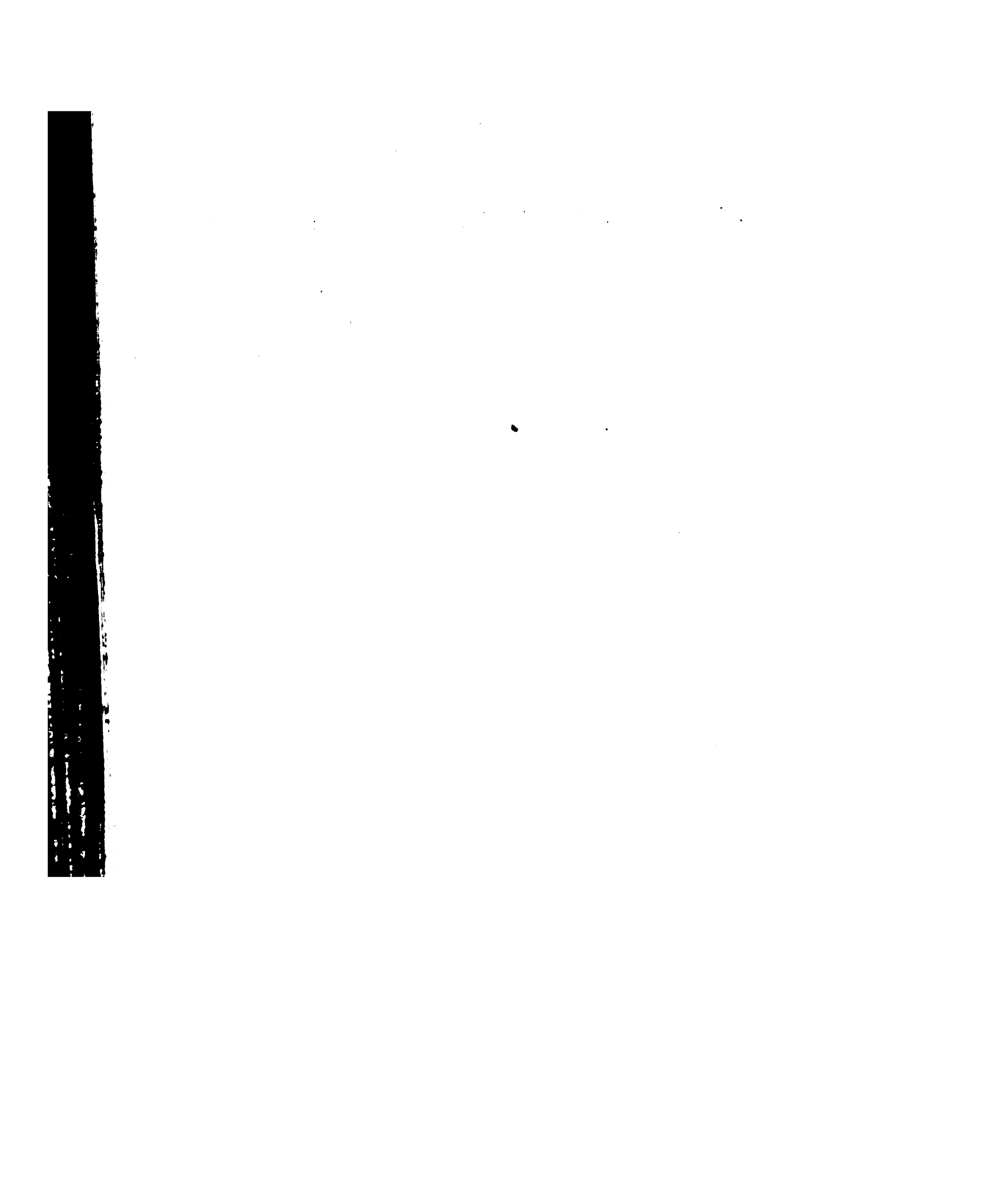


Fig. 3b





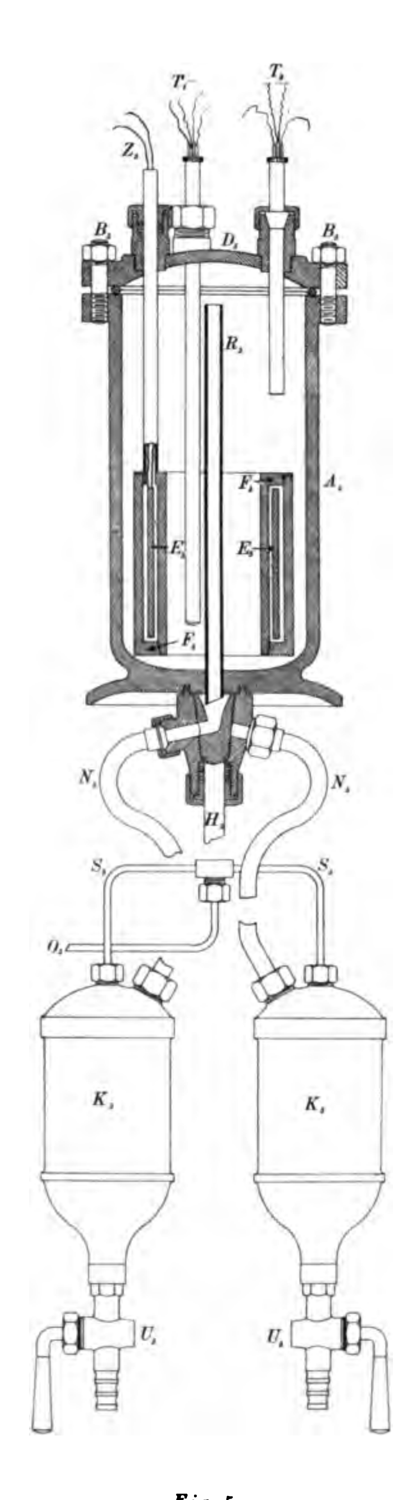
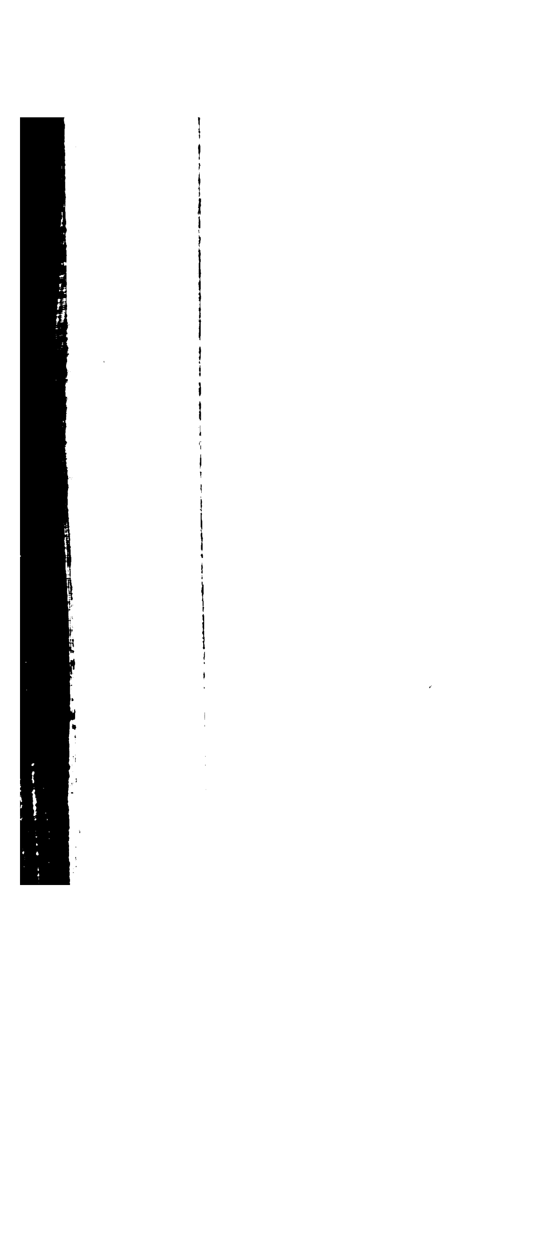


Fig. 5

L. Holborn u. F. Henning.



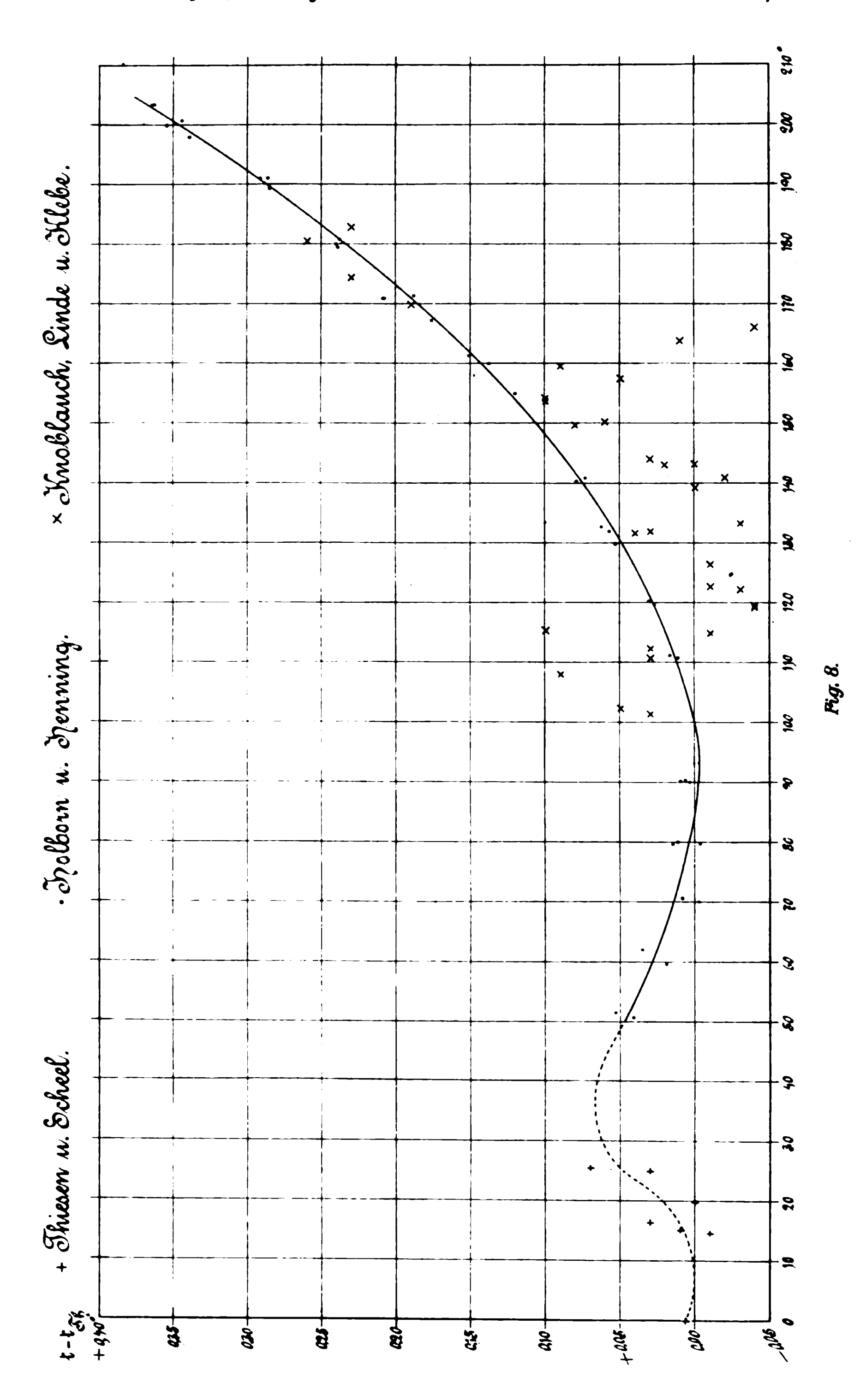


Fig. 8.

L. Holborn u. F. Henning.



1908. № 7.

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 26. HEFT 2.

DER GANZEN REIHE 331. BANDES 2. HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG, 1908.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.



Inhalt.

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.



sondern auch die größten und kleinsten vorgekommenen Werte aufgeführt, um zu zeigen, in welchen Grenzen Schwankungen vorkommen. Da bei jeder Angabe eines Mittelwertes zugleich die Zahl derjenigen Werke gegeben ist, aus welcher dieser Mittelwert ermittelt wurde, so kann man sofort erkennen, welche Bedeutung dem betreffenden Durchschnittswert beizumessen ist.

In der vorliegenden Neubearbeitung ist ein besonderes Kapitel der Statistik außerdeutscher Elektrizitätswerke gewidmet. Es erschien nicht uninteressant, den deutschen Verhältnissen auch die Ergebnisse anderer Länder kurz gegenüberzustellen. Dabei wurden besonders die Referate benutzt, welche in den letzten Jahrgängen der „Annalen der Elektrotechnik" über auswärtige Elektrizitätswerke gebracht worden sind, wobei besonders die Anlagen in Österreich-Ungarn, in der Schweiz, in Frankreich, in Großbritannien und in Amerika berücksichtigt wurden.

Das Kapitel über die Betriebsbuchführung ist auch in die zweite Auflage mit übernommen worden. Gerade die diesbezüglichen Vorschläge des Verfassers haben weitgehenden Anklang gefunden, und viele kleinere Elektrizitätswerke haben danach ihre Betriebsbücher eingerichtet. Es wird noch viel zu viel verkannt, daß eine der Grundbedingungen für einen geordneten und damit rentablen Betrieb eine einfache, aber bis in alle Einzelheiten durchgeführte Buchführung ist, welche jederzeit eine Kontrolle des Betriebs und der Betriebsführung gestattet. Über das, was die Berichte enthalten müssen, geben ebenfalls die Statistiken der Elektrizitätswerke ausführlich Aufschluß und deshalb ergab sich die Einfügung dieses Kapitels ganz von selbst.

Bei den umfangreichen Vorarbeiten für die vorliegende Ausgabe, den zahllosen statistischen Auszügen und Zusammenstellungen, hat mich meine Gattin mit bewunderungswürdiger Ausdauer unterstützt, wofür ich ihr auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte. Die sämtlichen graphischen Darstellungen hat mein Assistent Herr Ingenieur Fritz Hüttner, Absolvent der Technischen Akademie Berlin, ausgeführt. Ferner möchte ich hier das überaus freundliche Entgegenkommen des Herrn Generalsekretär H. Dettmar nicht unerwähnt lassen, welcher mich dadurch zu großem Dank verpflichtet hat, daß er mir die veröffentlichten Daten seiner Statistik durch weitere mir notwendig erscheinende Angaben ergänzt hat. Endlich möchte ich noch dem Herrn Verleger für die gediegene und vornehme Ausstattung, welche er dem Buche hat zuteil werden lassen, verbindlichst danken.

Der Verfasser übergibt die zweite Auflage der Öffentlichkeit in der Hoffnung, daß dieselbe eine ebenso schnelle und weite Verbreitung finden möchte, als die erste Ausgabe, und mit der Bitte um freundliche und wohlwollende Aufnahme. Verfasser glaubt, daß die gegebenen Daten sowohl für das Projekt als auch für den Betrieb gute Dienste leisten können. Wenn das Buch den Anlaß dazu gibt, daß die eine oder andere Elektrizitätswerkleitung ihren Betrieb genauer nach den angedeuteten Gesichtspunkten prüft, daß bei der Projektierung und Ausführung neuer Werke mehr als es jetzt häufig geschieht, die spätere Rentabilität ins Auge gefaßt wird, und endlich, daß die Fachgenossen über all diese wichtigen Fragen mehr als bisher in allgemeinen Gedanken- und Erfahrungsaustausch treten, dann ist die Absicht des Verfassers erreicht.

Berlin SO 26, Waldemarstraße 43, im April 1908.

Fritz Hoppe
Beratender Ingenieur und gerichtlicher Sachverständiger
für Elektrotechnik.



Inhaltsübersicht.





S

IV. Kapitel.

V. Kapitel.

VI. Kapitel.

VII. Kapitel.

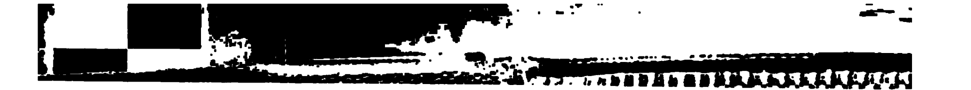
VIII. Kapitel.

IX. Kapitel.

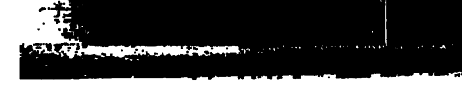
Anhang.



Druck von Grimme & Trömel in Leipzig



X





Otto Wolff, Werkstatt für elektrische Messinstrumente.

Berlin W., Carlsbad 15.

Spezialität seit 1890

Präzisions-Widerstände a. Manganin

nach der Methode
der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

(Vergl. Zeitschrift für Instrumentenkunde, Juli 1889, Januar 1890, Nov.-Dezember 1895.)

Normalwiderstände von 100000—0,00001 Ohm für genaue Widerstandsvergleichungen und für Strommessungen b. 10000 Amp. **Rheostaten. Wheatstonesche Brücken, Thomsonsche Doppelbrücken** für alle Meſsbereiche mit Stöpsel- od. Kurbelschaltung, in jeder gewünschten Ausführung. — **Kompensationsapparate** für genaue Spannungsmessungen. — **Kompensationsapparat zugleich Wheatstonesche Brücke.** — **Normalelemente**, beglaubigt von der Physik.-Techn. Reichsanstalt. — Sämtliche Widerstände auf Wunsch als Präzisionswiderstände beglaubigt. — Verkaufslager von Manganin Draht und -Blech von der Isabellenhütte in Dillenburg.

Illustrierte Preisliste.

Ehrhardt & Metzger Nachf. (Inhaber: K. Friedrichs.)

Darmstadt.

Fabrik und Lager chemischer, elektrochemischer und physikalischer Apparate und Gerätschaften

Komplette Einrichtungen chemischer und physikalischer Laboratorien. Mikroskopische Utensilien. Sterilisierungsapparate. Brutschränke. Resistenzglas. Weber'sches Glas. Jenaer und Böhmische Glaswaren.

Spezialapparate für Elektrochemie und Physik.

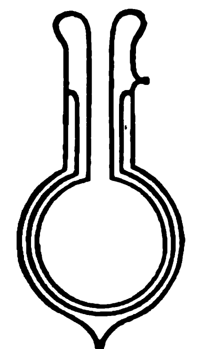
Mechanische Werkstätten. Tischlerei.

Chemikalien erster Firmen zu Originalpreisen.

Vielfache Auszeichnungen. — Export nach allen Weltteilen.

R. Burger & Co., Berlin N. 4.

Chausseestrasse 8.



Telephon: Amt III 171.

Telegramm-Adr.: Vakuumglas Berlin.

Goldene Medaille 1904 St. Louis

Ehren-Diplom 1906 Mailand

Spezialfabrik

für physikalische Glasapparate und Instrumente.

Vierwandige Glasgefäſse nach Weinhold.

Preisliste gratis und franko.

Alleinige Inseratenannahme durch: Max Gelsdorf, Eberswalde.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1908. № 9.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 26. HEFT 4.

DER GANZEN REIHE 331. BANDES 4. HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

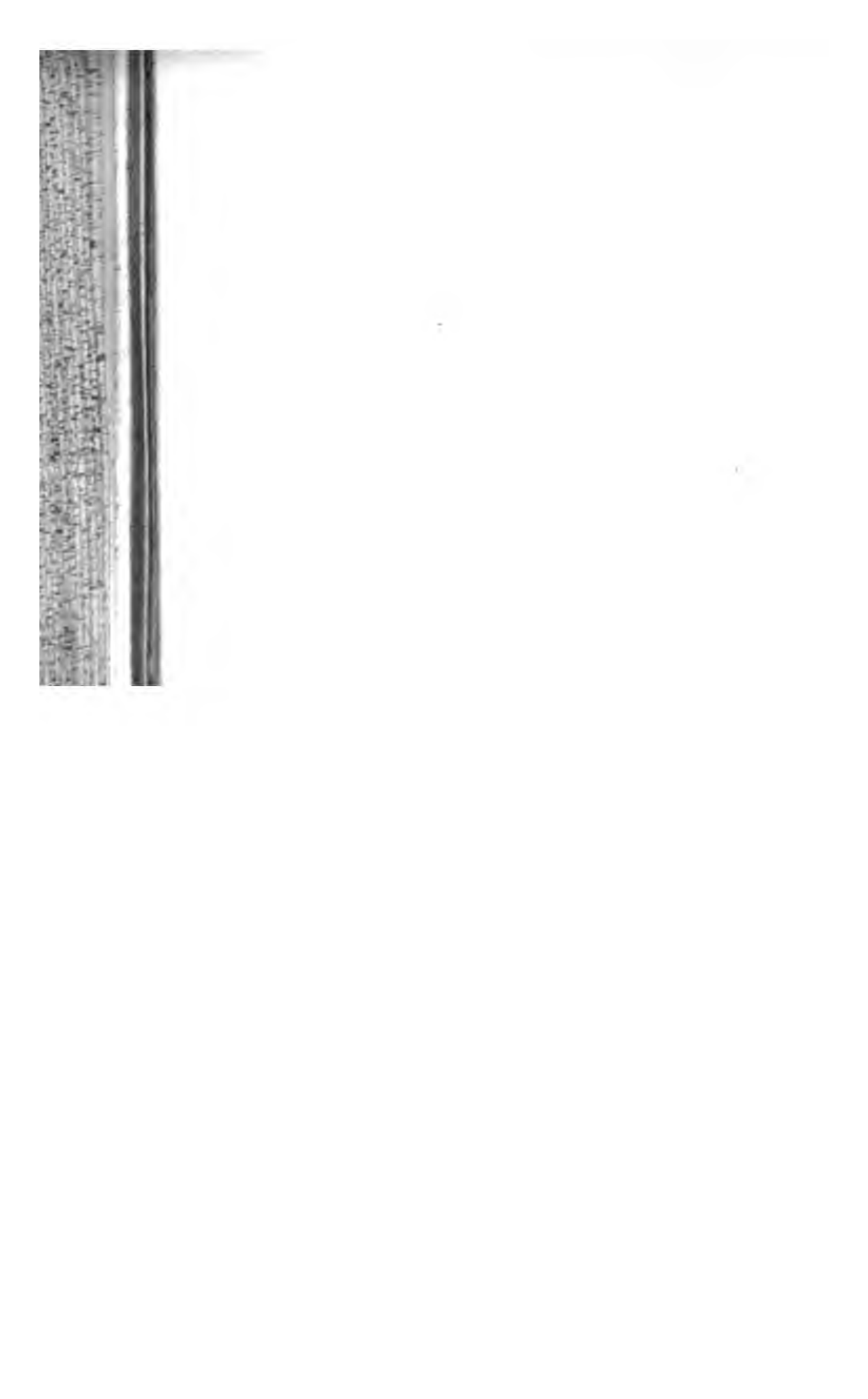
MIT VIER TAFELN.



LEIPZIG, 1908.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 15 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.

(Ausgegeben am 28. Juli 1908.)



Populäre Astrophysik

von

Dr. J. Scheiner
a. o. Professor der Astrophysik an der Universität Berlin,
Hauptobservator am Astrophysikalischen Observatorium bei Potsdam

Mit 30 Tafeln und 210 Figuren im Text



Orionnebel

Die Astronomie war bis in das vorige Jahrhundert hinein eine universelle Wissenschaft, insofern sie alle Erscheinungen umfaßte, die sich innerhalb und außerhalb der Atmosphäre abspielten, dabei aber auch die Erde als selbständigen Himmelskörper in den Kreis ihrer Forschungen zog. Das 19. Jahrhundert, in welchem sich ein ungeheurer Aufschwung des Naturerkennens vollzogen hat, der seinerseits wieder mit einer außerordentlichen Vermehrung der Spezialkenntnisse verbunden war, hat auch für die Astronomie, insbesondere aber für gewisse Spezialzweige derselben, das Arbeitsgebiet vervielfacht, so daß es schließlich für einen Forscher zur Unmöglichkeit wurde, den Überblick über das Ganze zu behalten und sich auf allen Einzelgebieten zu betätigen; selbst ein Bessel oder Gauß würde heute dazu nicht mehr imstande sein.

Es war daher eine unausbleibliche Folge dieses Aufschwungs, daß diejenigen Gebiete der Astronomie, die schließlich doch nur formal mit ihr zusammenhingen, indem sie ihrerseits der Astronomie als Grundlage oder als Hilfswissenschaft bedurften, sich von ihr abtrennten oder als selbständige wissenschaftliche Forschungsgebiete auftraten, die teilweise jetzt schon einen solchen Umfang angenommen haben, daß weitere Abtrennungen bereits erfolgt sind und auch noch andere bevorstehen.

Die drei selbständig gewordenen Spezialgebiete sind die Geodäsie, die Meteorologie und die Astrophysik. Die Geodäsie betrachtet, im weitesten Sinne genommen, die Begrenzung des Erdkörpers und dessen dynamische Eigenschaften als ihr Arbeitsgebiet. Die Meteorologie beschäftigt sich mit Feststellung und Untersuchung aller Vorgänge in der Atmosphäre, die, im allgemeinen von großen Komplikation, wesentlich von der Bestrahlung durch die Sonne abhängen. Die Astrophysik ist die jüngste der abgetrennten Wissenschaften, wenn ihre ersten Anfänge naturgemäß auch weit zurückreichen. Sie beschäftigt sich sowohl mit der praktischen als auch theoretischen Anwendung der Physik, wobei die Chemie immer als eingeschlossen, die Mechanik aber als ausgeschlossen zu betrachten ist, auf die Beobachtung und auf die Erforschung des Wesens der Himmelskörper, wobei aus praktischen Gründen und aus der historischen Entwicklung diese Grenze hie und da erweitert werden muß.

Die vorliegende „Populäre Astrophysik" ist aus einer Reihe von Vorlesungen entstanden, die der Verfasser an der Berliner Universität als Einleitungen in die Gebiete der Spektralanalyse, Photometrie und Photographie der Gestirne gehalten hat.

Das allgemeinste Interesse von allen exakten Wissenschaften findet seit langen Jahren immer noch die Astronomie; ein Zeichen hierfür ist die große Zahl der populären Astronomien, die in immer neuen Auflagen erscheinen. In diesen Werken ist aber wegen des gewaltigen Gebietes, das in denselben dargeboten ist, die Astrophysik nicht in dem Maße ausführlich behandelt, wie es zum Verständnis und zur Würdigung der gerade auf diesem Spezialgebiet in den letzten Jahrzehnten erreichten Fortschritte erforderlich erscheint. Diese Lücke, die in unserer populärwissenschaftlichen Literatur bisher vorhanden war, will das vorliegende Werk ausfüllen.

Die „Populäre Astrophysik" ist vor allem für den gebildeten Laien bestimmt. Mathematische Betrachtungen sind nach Möglichkeit vermieden; wo dies nicht angängig war, sind dieselben etwa dem Standpunkt eines Gymnasialabiturienten angepaßt. Zum Verständnis notwendige astronomische Kenntnisse sind natürlich soweit vorausgesetzt, wie sie in den vorhandenen populären Astronomien gegeben sind.

Bei der jetzigen Vollkommenheit photographischer Reproduktionen war es möglich, den Grundsatz zur vollen Geltung zu bringen, daß direkte Anschauung wertvoller ist als ausführliche Beschreibung; daher sind dem Buche eine große Zahl von Tafeln und Figuren beigefügt.

Inhaltsverzeichnis.



Wir haben bisher nur ganz allgemein von leuchtenden Objekten gesprochen, ohne über die Ursache des Leuchtens irgend etwas auszusagen. Es ist nun streng zu unterscheiden zwischen selbstleuchtenden Objekten, z. B. Sonne, Kerzenflamme, und beleuchteten, an sich dunklen Objekten, z. B. Mond, Papier. Bei den ersteren ist die Art des Leuchtens abhängig von der Temperatur, der chemischen, physikalischen und der Oberflächenbeschaffenheit, bei den letzteren spielt die eigene Temperatur keine maßgebende Rolle. Die Intensität des von den selbstleuchtenden Körpern ausgehenden Lichts hängt von der Schwingungsweite der Atome ab und ist dem Quadrate derselben proportional; sie soll stets als Intensität oder Leuchtkraft bezeichnet werden. Diejenige Helligkeit aber, welche durch die Leuchtkraft eines selbstleuchtenden Körpers auf einem dunklen Körper objektiv erzeugt wird, soll Beleuchtung genannt werden. Diese Beleuchtung kann unmittelbar nicht wahrgenommen werden; sie kann nur berechnet werden aus Leuchtkraft und Stellung des selbstleuchtenden Körpers, oder, wenn die physikalischen Eigenschaften des dunklen Körpers genau bekannt sind, rückwärts aus der beobachteten Beleuchtung oder der scheinbaren Helligkeit. Diese letztere ist allein beobachtbar und ist im allgemeinen kleiner als die Beleuchtung, da sie nur dem Betrage des in der Richtung nach dem Auge hin reflektierten Lichts entspricht. Alle Aufgaben der Photometrie sind schließlich darauf zurückzuführen, die scheinbare Helligkeit zu bestimmen, da letztere allein sowohl berechenbar als auch beobachtbar ist.

Ein ebenfalls sehr wichtiger und scharf zu beachtender Unterschied besteht zwischen Flächenhelligkeit und Gesamthelligkeit eines leuchtenden Objekts. Der Begriff Flächenhelligkeit kann natürlich nur bei einem ausgedehnten Objekt in Frage kommen, welches eine deutlich als solche erkennbare Fläche darbietet. Unter Flächenhelligkeit versteht man die Helligkeit, welche die Einheit der Fläche des leuchtenden Körpers aussendet. Diese Einheit kann in gewöhnlichem Flächenmaße ausgedrückt sein, z. B. ein Quadratzentimeter, man kann aber auch ein Winkelmaß zugrunde legen, z. B. einen Quadratgrad. Unter Flächenhelligkeit kann man sowohl die Leuchtkraft verstehen, wenn man nämlich untersuchen will, wie ein Körper von einem anderen Körper beleuchtet wird, als auch die scheinbare Helligkeit, wenn es sich um eine Untersuchung handelt, wie uns eine beleuchtete oder leuchtende Fläche erscheint. Die Wahl der Einheit, ob Flächen- oder Winkelmaß, hängt davon ab, ob man es mit der wahren Größe oder der scheinbaren Größe eines Objekts zu tun hat. Kennt man die wahre Größe eines Objekts, also den Inhalt seiner Fläche in Quadratzentimetern und gleichzeitig seine Entfernung von Lichtquelle und Beobachter, so kann man auch die Flächenhelligkeit als für das Quadratzentimeter gültig ausdrücken. Ist aber der wirkliche Flächeninhalt und also auch die Entfernung des leuchtenden Objekts nicht bekannt, so kann man nur ein Winkelmaß als Einheit zugrunde legen und die Flächenhelligkeit nur für eine derartige Einheit angeben.

Die Sonnenflecken. Die Art und Weise der Entwicklung eines Sonnenflecks ist sehr verschieden; sie erfolgt häufig außerordentlich schnell, aus einigen Poren in wenigen Stunden. Auch die Veränderungen in der Gestalt des Flecks gehen häufig ungemein schnell von statten, so daß es z. B. schwierig ist, die Gestalt eines Flecks durch Zeichnung für einen bestimmten Moment festzustellen. Hierbei ist die photographische Aufnahme von besonderer Wichtigkeit, die in kurzen Intervallen wahrheitsgetreue momentane Bilder liefert. Auf Grund von zwanzigjährigen Beobachtungen gibt Cortie den folgenden Verlauf der Sonnenfleckenentwicklung als typisch an. Aus einzelnen kleinen Poren und Flecken bilden sich zwei größere Flecken aus, von denen der vorausgehende meistens der kompaktere ist und sich schneller in Länge bewegt. Zwischen diesen beiden Flecken bildet sich allmählich eine Verbindung durch kleinere Flecken aus, die aber bald wieder verschwinden und mit ihnen der nachfolgende Fleck. Der vorangehende Fleck nimmt dann eine runde Gestalt an, wird immer kleiner und löst sich schließlich in kleine Flecken und Poren auf, aus denen dann häufig eine neue Fleckenbildung vor sich geht. Auch die Dauer der Flecken ist eine sehr verschiedene. Zuweilen verläuft die Erscheinung in wenigen Tagen, häufig aber hält sie auch monatelang an. Dieselbe Verschiedenheit gilt auch in bezug auf die Größe. Die meisten Poren entwickeln sich überhaupt nicht zu Flecken, während es Flecken gibt, deren Durchmesser das Vielfache des Erddurchmessers beträgt. Die Poren und die kleinen bis mittleren Flecken sind gewöhnlich von rundlicher Form; die großen Flecken stellen aber meistens Areale dar von außerordentlich komplizierter Gestalt; sie sind häufig aus einer größeren Anzahl von Flecken und Poren zusammengesetzt.

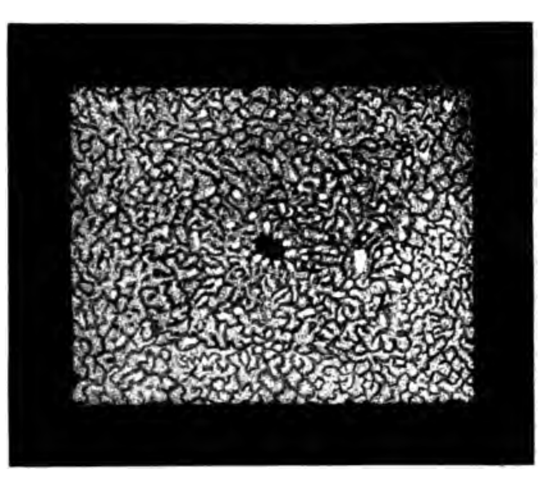
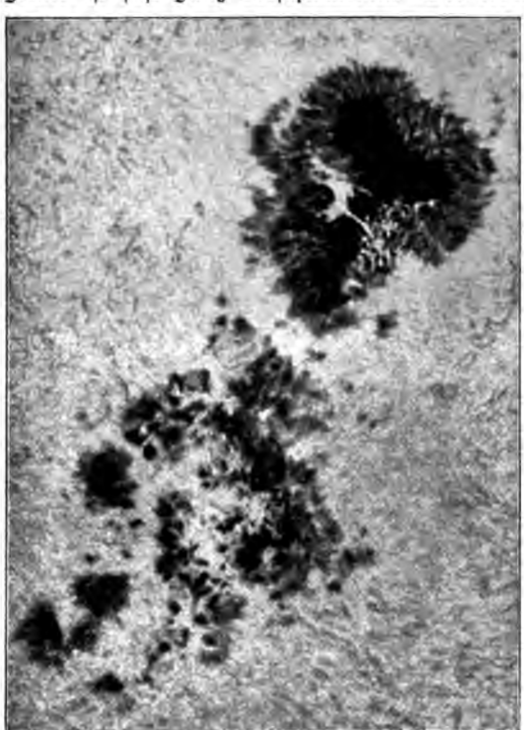


Fig. 128

Bei jedem ausgebildeten Fleck sind zwei Areale zu unterscheiden, der eigentliche Kern, der als innerer Teil eine gleichförmig dunkle Fläche zeigt, und der diesen Kern umgebende Rand, der Halbschatten oder die Penumbra. Bei den kleinen Poren scheint die Penumbra zu fehlen oder doch nur sehr wenig hervorzutreten. Eine Pore ist dargestellt in Fig. 128, es ist eine kleine rundliche Stelle, an welcher die hellen Körner der Granulation fehlen, und wobei auch der immerhin noch helle Granulationsuntergrund durch einen wesentlich dunkleren ersetzt ist.

Auf Tafel III, die eine Reproduktion einer photographischen Aufnahme von Janssen vom 22. Juni 1885 ist, lassen sich nun alle Einzelheiten, die die Fleckenerscheinung bietet, erkennen, besonders ihr Zusammenhang mit der Granulation. In der nächsten Umgebung des Flecks unterscheidet sich die Granulation von jener der weiteren Umgebung durch ihre Dichtigkeit; die Körner scheinen größer zu sein und liegen auch dichter zusammen, so daß stellenweise die Granulation kaum noch zu erkennen ist; der dunklere Untergrund ist fast ganz verschwunden. Der Übergang von dieser äußerst hellen Photosphäre zur Penumbra ist ein ganz plötzlicher. Der Untergrund wird sehr dunkel, die Körner nehmen teilweise eine längliche Gestalt an und gruppieren sich kettenförmig zu konzentrisch gerichteten Strahlen, zwischen denen verhältnismäßig große Zwischenräume vorhanden sind. Diese Strahlen hören ebenso plötzlich auf, wie sie beginnen, und es bleibt der gleichmäßig dunkle Kern übrig. Dem Anblick nach erscheint der Kern eines Flecks vollständig dunkel oder schwarz; in Wirklichkeit aber ist seine Helligkeit noch immer eine sehr beträchtliche, wenn auch der Kontrast gegen die umgebende Photosphäre groß ist. Am besten ist dies zu bemerken, wenn einer der inneren Planeten, Venus oder Merkur, vor der Sonnenscheibe herzieht. An sich ist die uns alsdann zugekehrte Planetenscheibe absolut dunkel; ihre scheinbare Helligkeit ist aber diejenige unserer erhellten Erdatmosphäre, welche ja dazwischen liegt. Also auch die scheinbare Helligkeit der Planetenscheibe ist schon recht bedeutend, und doch erscheint ihr gegenüber der Kern eines Flecks beträchtlich heller, zu dessen eigener Helligkeit ebenfalls diejenige der Atmosphäre hinzutritt. Die zahlreich vorhandenen Schätzungen der Kernhelligkeit gegenüber der Photosphärenhelligkeit weichen stark untereinander ab; sie schwanken zwischen $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{50}$.



Ausschnitt aus Tafel III. Sonnenfleck

Der auf Tafel III dargestellte Sonnenfleck besteht aus zwei Teilen; der *oben gelegene* zeigt den Typus eines großen Sonnenflecks, der *unten gelegene* stellt eine chaotische Anhäufung von kleinen Flecken und Poren dar.